

Wiedemann

ANNALEN

DER

PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE.

BAND XII.

1881

20972

ANNALEN
DER
PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE.

BAND XII.

DER GANZEN FOLGE ZWEIHUNDERT ACHTUNDVIERZIGSTER.

UNTER MITWIRKUNG

DER PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT IN BERLIN

UND INSBESEONDRE DES HERRN

H. HELMHOLTZ

HERAUSGEGEBEN VON

G. WIEDEMANN.

NEBST SECHS FIGURENTAFELN.



LEIPZIG, 1881.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

1

0

=

1

0

=

1

0

=

1

0

=

1

0

=

1

0

=

1

0

=

1

0

=

1

0

=

1

0

=

1

0

=

1

0

=

1

0

=

1

I. Neue Untersuchungen über die Newton'schen Ringe; von L. Sohncke und A. Wangerin.

Vor 14 Jahren hatte der eine von uns die Theorie der Newton'schen Ringe zu vervollständigen gesucht¹⁾ und war dabei zu der Folgerung geführt worden, dass die Ringe eine excentrische Lage hätten. Doch waren die damals von ihm angestellten Messungen nicht ausreichend, um die angebliche, sehr geringe Excentricität ausser Zweifel zu setzen. Diese Lücke versuchte der andere von uns im December 1879 auszufüllen, erkannte dabei aber bald, dass die Erscheinung in manchen Beziehungen eine wesentlich andere ist, als man bisher gemeint hatte, namentlich, dass die bisherige Vorstellung über den Ort, an welchem die Interferenz zu Stande kommt, der Natur nicht entspricht. Dies wurde gefunden, ehe wir von Hrn. Feussner's Arbeit: „Ueber die Theorie der Interferenzerscheinungen dünner Blättchen“²⁾ Kenntniss erhielten, in welcher er die Theorie für ein keilförmiges Blättchen mit Rücksicht auf den eben genannten Umstand entwickelt. Hrn. Feussner gebührt unstreitig das Verdienst, zuerst die Fehlerhaftigkeit der früheren Vorstellungen über den Ort der Interferenzstreifen nachgewiesen zu haben. Da indessen aus den Erscheinungen am keilförmigen Blättchen kein unmittelbarer Schluss gezogen werden kann auf die complicirteren Erscheinungen der Newton'schen Ringe, und da sich außerdem die Theorie auf wesentlich einfacherer Grundlage entwickeln lässt, so hielten

1) A. Wangerin, De annulis Newtonianis. Doct. Diss. Königberg 1866. Ausführlicher in Pogg. Ann. **131**. p. 497—523. 1867.

2) Feussner, Sitzungsber. d. Ges. z. Beförd. d. ges. Naturwiss. zu Marburg. Nr. 1. p. 1—22. Januar 1880.

wir es für nötig, das Phänomen der Newton'schen Ringe sowohl in experimenteller als in theoretischer Hinsicht von neuem eingehend zu untersuchen.

In diese Untersuchung theilten wir uns in der Weise, dass Sohncke den experimentellen Theil, Wangerin den theoretischen bearbeitete. Der grösste Theil der Beobachtungen ist, wie wir ausdrücklich hervorheben zu müssen glauben, schon vor Abschluss der theoretischen Untersuchung angestellt, sodass die Beobachtungsdata unbeeinflusst durch irgend eine vorgefasste Meinung gewonnen wurden. (Nur für die Wahl des Einfallswinkels, bei welchem die meisten Beobachtungen ausgeführt wurden, war ein theoretisches Resultat massgebend.) Erst nach Abschluss der beiden getrennt geführten Untersuchungen wurde eine eingehende Vergleichung von Theorie und Beobachtung gemeinsam durchgeführt, und diese ergab, dass die Erscheinungen durch die Theorie nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ in durchaus befriedigender Weise dargestellt werden. — Wir geben im Folgenden erst die reinen Beobachtungsthatsachen und lassen dann die Theorie, sowie die Vergleichung derselben mit den Beobachtungen folgen. Dabei beschränken wir uns auf die Untersuchung der Erscheinung im reflektirten Lichte und behandeln auch hier nur den Fall, dass eine planparallele Platte auf einer convexen Linsenfläche liegt; eine andere Anordnung würde kein principiell verschiedenes Ergebniss haben.

Abschnitt I.

Beobachtungen.

§ 1. Apparate und Beobachtungsweise.

Wenn man die Newton'schen Ringe, die vermittelst einer convexen Linse und einer horizontal darauf liegenden planparallelen Glasplatte im gelben Natriumlicht erzeugt werden, durch ein Mikroskop beobachtet, dem man eine beliebige Neigung gegen den Horizont (z. B. 45°) gegeben hat, so überzeugt man sich leicht von folgender Thatsache: Das Mikroskop sei so gestellt, dass irgend ein Theil eines der

schwarzen Ringe so scharf als möglich gesehen wird; will man nun auch die anderen Ringe, oder selbst nur andere Theile desselben Ringes, bei derselben Mikroskopneigung deutlich sehen, so genügt es nicht, das Mikroskop parallel mit sich in unveränderter Höhe über die horizontal liegende Platte hinzuführen, sondern man muss es an gewissen Stellen tiefer senken, an anderen höher erheben, um die Interferenzerscheinung wieder in möglichster Schärfe zu sehen. Daraus folgt, dass die Ringe nicht in einer horizontalen Ebene (etwa in der obern Grenzfläche der erzeugenden Luftlamelle) liegen, sondern dass sie eine gewisse andere Lage im Raume haben. Diese letztere möglichst genau zu ermitteln, ist die hauptsächlichste Aufgabe, welche in diesem I. Abschnitt gelöst ist. Dazu bedurfte es einer Vorrichtung, durch welche das beliebig zu neigende Mikroskop horizontal nach allen Richtungen verschoben, sowie längs seiner Axe vor- und zurückgezogen werden konnte, und welche zugleich die Grösse aller dieser Bewegungen zu messen gestattete.

Diesen Forderungen wurde durch einen Apparat genügt, der aus mehreren, im physikalischen Cabinet des Karlsruher Polytechnikums vorhandenen Theilen zusammengesetzt wurde (Taf. I Fig. 1 a und 1 b zeigen ihn in Parallelprojection von zwei verschiedenen Seiten). Den Grundbestandtheil des Apparats bildet eine Theilmaschine; die Höhe der Schraubengänge ihrer Mikrometerschraube beträgt 1 mm, sodass vermittelst der in 100 Theile getheilten Trommel noch 0,01 mm abgelesen wird. Die längs einer horizontalen Schiene gleitende, durch Umdrehung dieser Schraube parallel mit sich fortbewegte Schraubenmutter trägt das Mikroskop, jedoch nicht unmittelbar, sondern vermittelst eines besondern Zwischenstücks. Indem man die Einfallsebene des Lichts immer parallel der durch diese Schraubenaxe gelegten Verticalebene sein lässt, so ist es diese „Längsschraube“, welche die horizontalen Vor- und Zurückschiebungen des Mikroskops ausführt und misst. — Das Zwischenstück hat

folgende Einrichtung. Mit der Schraubenmutter ist ein nach oben gerichtetes massives Stück fest verbunden, welches senkrecht zu der durch die Schraubenaxe gelegten Verticalebene cylindrisch durchbohrt ist. In dieser cylindrischen Oeffnung kann sich der eine Schenkel eines genau rechtwinkligen Kniestücks, das durch rechtwinklige Biegung eines cylindrischen Eisenstabes hergestellt ist, drehen; er kann aber auch durch Anziehen einer Ueberfangschraubenmutter völlig festgestellt werden. So ist man im Stande, dem andern Schenkel des Knies nicht nur jede beliebige Neigung zum Horizont (innerhalb der EinfallsEbene) zu ertheilen, sondern auch ihn dauernd in dieser Neigung zu erhalten. An letzterem Schenkel ist nun ein Stück fest angeschraubt, welches aus einem Duboscq'schen Interferenzapparat, der zur Messung der Fresnel'schen Beugungserscheinungen bestimmt ist, entnommen wurde. Es ist ein Messingrahmen mit zwei Parallelschienen, zwischen denen ein Schlitten vermittelst Mikrometerschraube verschoben werden kann. Dieser Schlitten trägt eine Hülse, in welcher das Mikroskop durch Reibung zwar fest steckt, sich jedoch auch unschwer hin und her schieben lässt. Indem diese zweite Schraubenaxe und die Schienen genau senkrecht zu der durch die erste Schraubenaxe gelegten Verticalebene gestellt sind, so ist es diese „Querschraube“, welche die Verschiebungen des Mikroskops nach rechts und links (die Querverschiebungen) ausführt und misst. Die Schrauhöhe beträgt hier $\frac{1}{3}$ mm; der in 100 Theile getheilte Trommelumfang ermöglicht also directe Messungen bis zu 0,005 mm. Die Mikroskopaxe steht senkrecht zur Ebene des Knies, liegt also in der EinfallsEbene. Um ihr verschiedene Neigungen zu ertheilen, hat man das Knie um seinen horizontalen Schenkel als Axe zu drehen.

Zur Messung der parallel zur Mikroskopaxe erfolgenden Vorschreibungen und Zurückziehungen des Mikroskops in der Hülse ist auf dem cylindrischen Mikroskopohre eine Millimetertheilung angebracht, welche noch halbe Millimeter angibt, also bei Ablesung mit einer Lupe noch 0,1 mm zu schätzen gestattet. Obwohl diese letztere Bewegung eigentlich die genauesten Messungen erfordert hätte, so wäre es doch un-

zweckmässig gewesen, auch hier eine Mikrometerschraube anzuwenden. Denn um zu ermitteln, wie weit das Mikroskop gehoben oder gesenkt werden muss, um die betreffende Stelle des schwarzen Ringes so scharf als möglich erscheinen zu lassen, muss man das Mikroskop in der Hülse wiederholt hin und her schieben, und zwar nicht zu langsam; nur so gelingt es, die Einstellung auf grösste Deutlichkeit mit einiger Sicherheit auszuführen. Dagegen würde bei der langsamen mikrometrischen Bewegung die Beurtheilung der grössten Deutlichkeit viel schwankender geblieben sein. Auch die Ermöglichung feinerer Ablesungen am Rohre (etwa bis 0,05 mm) hätte nur eine eingebildete grössere Genauigkeit geliefert bei einem Objecte, dessen wiederholte Einstellungen nicht selten um mehr als einen ganzen Millimeter voneinander abwichen. — Für die Messung der Neigung der Mikroskopaxe gegen die Verticale war am geringsten Vorsorge getroffen; es wurde nämlich der Winkel zwischen einem Senkel und der Ebene des Rahmens, der das Mikroskop trägt, vermittelst eines Anlegegoniometers gemessen; die Neigung der Mikroskopaxe gegen die Ebene des Rahmens war vorher als nicht merklich verschieden von einem rechten Winkel erkannt. Trotz der Unvollkommenheit dieser Vorrichtung glauben wir doch, die angegebenen Neigungen der Mikroskopaxe bis auf $1\frac{1}{4}^{\circ}$ verbürgen zu können. — Im Laufe der ganzen Untersuchung wurde das Mikroskop selbst völlig unverändert gelassen, d. h. das Ocular behielt immer denselben Abstand vom Objectiv. Die Vergrösserung war 25fach. Weil die verschiedenen Ringe, welche gleichzeitig im Gesichtsfelde erscheinen, keineswegs alle zugleich scharf gesehen werden, so ist es nöthig, die Aufmerksamkeit immer nur auf die Mitte des Gesichtsfeldes zu concentriren. Dazu verhilft zunächst die Anwesenheit eines einfachen Fadenkreuzes im Mikroskop; besonders nützlich erwies sich aber für diesen Zweck die Beschränkung des Gesichtsfeldes auf ein schmales Rechteck, dessen Mittellinie von dem horizontalen Faden des Fadenkreuzes gebildet wird; hierzu wurde am Orte des Fadenkreuzes ein Diaphragma mit schmalem, rechteckigem Ausschnitt ins Mikroskop eingesetzt.

Die zur Hervorbringung der Newton'schen Ringe dienende Gläsercombination liegt auf einem Tischchen, das nach Bedürfniss gehoben und gesenkt werden kann. Sie besteht aus einer planconvexen Linse, die mit ihrer ebenen Fläche auf das Tischchen gelegt ist, und aus einer planparallelen Glasplatte, die horizontal auf der convexen Linsenfläche liegt. Die Platte wird ein wenig angedrückt, bis die Ringe zum Vorschein kommen und dann an den Rändern durch Klebwachs mit der Linse schwach verkittet. Um die obere Glasfläche genau parallel zu den Axen der Längs- und der Querschraube einzustellen, verfährt man so: Das Mikroskop wird so tief gesenkt, dass es die obere Glasfläche eben beinahe berührt, und dann wird es von vorn nach hinten und von rechts nach links durch Drehen der einen und der andern Schraube verschoben; dabei muss es stets denselben minimalen Abstand von der Glasfläche behalten, was sich durch kleine Correctionen an der Stellung der Glasplatte leicht erreichen lässt. — Zu allen Beobachtungen (ausser einigen in § 2, bei denen ausdrücklich das Gegentheil bemerkt ist,) diente eine und dieselbe Gläsercombination: Die gut planparallele Glasplatte hat eine Dicke d von 5,0 mm. Weil die Platte zu gross war, um in das Kohlrausch'sche Totalrefractometer eingeführt werden zu können, so wurde zur ange nähernten Bestimmung des mittlern Brechungsquotienten n die alte Methode des due de Chaulnes angewandt¹⁾; es wurde also ein Mikroskop auf irgend einen Punkt scharf eingestellt, alsdann die Platte zwischen den anvisirten Punkt und das Objectiv eingeschaltet und die Zurückziehung e gemessen, die man dem Mikroskop ertheilen musste, um den Punkt so scharf wie vorher zu sehen; dann ist $n = \frac{d}{d-e}$. So ergab sich $n = 1,54$. Die ebene Fläche der planconvexen Linse ist ein Kreis von etwa 50 mm Durchmesser. Der Krümmungsradius r der convexen Fläche beträgt 210 cm (Mittel aus mehreren Messungen) er wurde durch die Methode der Spiegelung ermittelt.²⁾

1) Vgl. z. B. Quineke, Pogg. Ann. 132. p. 220. 1867.

2) Hierbei war es nicht unvortheilhaft, das in Kohlrausch's Leit-

Als sehr helle, beständige und hinreichend einfarbige Lichtquelle diente gelbes Natriumlicht, dadurch erzeugt, dass ein Asbestfaden unten in eine Kochsalzlösung (in Wasser) tauchte und mit dem oberen umgebogenen Ende in den Rand der Flamme eines Bunsen'schen Brenners hineinragte. Nur in Ausnahmefällen, die nachher besonders erwähnt sind, wurde diese freie Flamme benutzt; für gewöhnlich dagegen wurde das Licht möglichst parallel gemacht. Dazu diente das „Beleuchtungsrohr“, dessen zur Flamme hingewandtes Ende nur eine kreisförmige Oeffnung von $2\frac{1}{2}$ mm Durchmesser besitzt, während das andere Ende durch eine Sammellinse von 26 mm Durchmesser geschlossen ist; die Rohrlänge ist gleich der Brennweite dieser Linse. (Die ganze Beleuchtungsvorrichtung ist in den Figuren 1a und b, Taf. I weggelassen.) Ausser dem aus dieser Linse austretenden, ziemlich parallelen Strahlenbündel wird alles andere Licht durch einen grossen Schirm abgeblendet. Ueberdies sind alle Beobachtungen im völlig verdunkelten Zimmer angestellt. Das Beleuchtungsrohr muss jedesmal unter demselben Winkel gegen die Verticale geneigt sein wie die Mikroskopaxe, und ferner muss es in passender Höhe stehen, um die Axe des aus ihm austretenden Strahlenbündels womöglich durch den Berüh-

faden beschriebene Verfahren ein wenig zu modifizieren. Die krumme Linsenfläche als Convexspiegel entwirft von 2 fern den Flammen 2 Bilder, die man durch ein zwischen den Flammen stehendes Fernrohr beobachtet; auf einer dicht vor die Linse gehaltenen Scala soll nun der Abstand der Theilstriche, bei welchen die 2 Bilder erscheinen, gemessen werden. Es lässt sich aber, besonders wenn r gross ist, nicht erreichen, diese Bilder gleichzeitig mit der Scala hinreichend scharf zu sehen, denn sie liegen an einem andern Ort im Raum als die Scala. Man kann nun mit Weglassung der Scala so verfahren: Wenn das womöglich mit Fadenkreuz versehene Fernrohr auf die Flammenbilder scharf eingestellt ist, bringt man 2 Verticalfäden hinter die Linse, und zwar möglichst genau an den wahren Ort der 2 Flammenbilder. Letzteres ist dann erreicht, wenn die Fäden, soweit sie ober- und unterhalb der Linse sichtbar sind, gleichzeitig mit den Flammenbildern scharf erscheinen. Man misst den gegenseitigen Abstand der Fäden (λ), den Abstand beider Flammen (L) und den Abstand des Mittelpunktes zwischen beiden Flammen von der Spiegelfläche (A); dann ist

$$r = \frac{2A \cdot \lambda}{L - \lambda}.$$

rungspunkt beider die Ringe erzeugenden Gläser hindurchgehen zu lassen. Zu dem Zwecke ist dies Rohr an einem eigenen Gestell drehbar und auf und ab schiebbar angebracht, so wie auch die Flamme gehoben und gesenkt werden kann. Die richtige Einstellung des Beleuchtungsrohrs und der Flamme findet noch dadurch eine Controle, dass man nach Herausnahme des Mikroskops aus der Hülse, beim axialen Hindurchsehen durch letztere, eine grosse helle Kreisscheibe (genauer: zwei sich beinahe deckende) sehen muss, infolge der Reflexion des Strahlenbündels an den Flächen der horizontalen Glasplatte.

Schliesslich ist es wichtig, stets das an der oberen Glasplattenfläche reflectirte Licht abzublenden. Denn es nimmt an der Erzeugung der Ringe keinen Theil, macht aber, wenn es mit in das Mikroskop eintritt, die Erscheinung erheblich undeutlicher und verwaschener. Man senkt zu dem Zwecke ein verticales undurchsichtiges Blättchen mit horizontaler Unterkante, das an einem eigenen kleinen Gestell angebracht ist, bis dicht auf die Glasplatte. So lange es dem Beleuchtungsrohr zu nahe ist, blendet es das ganze Strahlenbündel ab, sodass gar kein Licht in's Mikroskop kommt; schiebt man das Blättchen aber dann horizontal allmählich vom Beleuchtungsrohr weg, also zum Mikroskop hin, so findet man bald diejenige Stellung, bei der es am nützlichsten wirkt. Bei den Horizontalverschiebungen des Mikroskops (ausser bei reinen Querverschiebungen) muss das Blättchen natürlich immer mit verschoben werden.

Weil die Messungen der horizontalen Längs- und Querverschiebungen des Mikroskops mit zwei verschiedenen Mikrometerschrauben ausgeführt werden und doch miteinander combinirt werden sollen, (namentlich bei der Ableitung eines wichtigen in § 4 enthaltenen Resultats), so ist es nothwendig, die Ganghöhe beider Schrauben direct miteinander zu vergleichen. Dies wurde so ausgeführt: Der Messingrahmen, der die Querschraube und den Schlitten mit dem Mikroskop trägt, wurde, mit Weglassung des Knies, unmittelbar an den emporragenden Theil der Schraubenmutter der Theilmaschine befestigt, und zwar so, dass nun die Querschraube genau parallel

zur Längsschraube (der Theilmaschine) zu liegen kam; die Mikroskopaxe lag dabei horizontal und senkrecht zu der durch eine Schraubenaxe gelegten Verticalebene. Nun wurde das Mikroskop auf ein feines Object (einen Coconfaden) scharf eingestellt, dann rückte man es durch irgendwie viele Drehungen der Längsschraube zur Seite, und schliesslich drehte man die Querschraube so lange entgegengesetzt, bis das feine Object wieder genau im Fadenkreuz des Mikroskops stand. Beide entgegengesetzte Verschiebungen waren dann absolut gleich. Die folgende Tabelle enthält neben einander die Anzahlen von Umdrehungen beider Schrauben, welche absolut gleiche Verschiebungen hervorbrachten, und zwar bei 5 verschiedenen Versuchen:

Längsschraube	Querschraube	$\frac{Q}{L}$	Längsschraube	Querschraube	$\frac{Q}{L}$
5,00	9,99	1,998	6,00	12,00	2,000
5,00	9,99	1,998	4,00	8,01	2,002
10,00	20,02	2,002	Mittel: 2,000		

Wie man sieht, bewirken zwei Umdrehungen der Querschraube merklich dieselbe Verschiebung wie eine Umdrehung der Längsschraube. Die Grösse dieser Verschiebung ist nach roherer Bestimmung 1 mm. Auch für die auf dem Mikroskopohre befindliche Theilung begnügte man sich, nur in roherer Weise festzustellen, dass sie halbe Millimeter angibt.

§ 2. Die scheinbaren Interferenzorte in der centralen Einfallsebene.

Mit Hülfe der beschriebenen Vorrichtungen lässt sich nun die Lage der scheinbaren Interferenzorte ermitteln. Hierunter ist Folgendes zu verstehen. Soll mit dem Mikroskop ein Punkt scharf gesehen werden, so muss er, falls das umgebende Medium nur Luft ist, in der verlängerten Mikroskopaxe in einem ganz bestimmten unveränderlichen Abstande von der Vorderfläche des Objectivglases liegen; seine Lage ist dagegen eine andere, wenn sich zwischen ihm und dem Objectivglase zwei verschiedene Medien (z. B.

Glas und Luft) befinden. Beide Fälle treten bei der vorliegenden Untersuchung auf. Die Beobachtung lehrt nun lediglich diejenigen Lagen des Mikroskops kennen, bei denen die Interferenzerscheinung jedesmal am deutlichsten ist; sie liefert hierbei unmittelbar nur die Lage derjenigen Orte, welche bei den betreffenden Mikroskopstellungen scharf gesehen werden würden, wenn das Medium nur Luft wäre: Diese sind die *scheinbaren Interferenzorte*. Dabei bleibt es durch das Aussehen der schwarzen Ringe selber ganz unentschieden, ob es reelle Interferenzen sind, welche man mit dem Mikroskop (resp. dem unbewaffneten Auge) betrachtet, oder ob der Interferenz fähige Strahlen erst in der Brennpunktsebene des Mikroskopobjectivs (resp. auf der Netzhaut) wirklich zur Interferenz gelangt sind, in welchem Falle die *scheinbaren Interferenzorte* als *virtuelle* zu bezeichnen sind. Erschöpfenden Aufschluss hierüber gibt erst die theoretische Verfolgung des Vorgangs.

Zunächst untersuchen wir die Erscheinung in der centralen, d. h. durch den Mittelpunkt des schwarzen Centralflecks gelegten Einfallsebene bei beliebigem Einfallswinkel (mit Ausschluss senkrechten Einfalls). Der Mikroskopaxe wird die gewünschte Neigung ertheilt, dem Beleuchtungsrohr dieselbe nach der andern Seite. Darauf wird das Mikroskop auf die Mitte des Centralflecks eingestellt (mit Benutzung der Querschraube). Fortan kommt dann nur noch die Längsschraube zur Anwendung, durch deren Drehung das Mikroskop über die Gläsercombination hingeführt wird, während die Mikroskopaxe dabei stets in der centralen Einfallsebene bleibt. Hier sei beiläufig bemerkt: Wenn man das in der centralen Einfallsebene stehende Mikroskop in seiner Hülse verschiebt, so bleibt nur bei richtiger Einstellung des Beleuchtungsrohrs ein und derselbe Ring im Fadenkreuz (natürlich mit wechselnder Schärfe); ist dagegen das Beleuchtungsrohr unter etwas anderem Neigungswinkel als die Mikroskopaxe eingestellt, so passiren mehrere Ringe den Horizontalfaden des Mikroskops; dann muss die Einstellung des Beleuchtungsrohrs corrigirt werden.

Man stelle das Mikroskop zunächst so, dass ein schwarzer

Ring der lichtfernen Hälfte des Ringsystems scharf gesehen wird, d. h. derjenigen Hälfte, die vom Centrum aus gerechnet zum Beobachter hin gelegen ist. Bei horizontalem Vorrücken zum Lichte hin muss man dann das Mikroskop stetig in seiner Fassung zurückziehen (heben), um stets so deutlich als möglich zu sehen. Also liegen die scheinbaren Interferenzorte auf einer zum Lichte hin stetig ansteigenden Linie. Wenn man bei dieser Verschiebung etwa bis zum Centralfleck vorgerückt ist, so erscheinen zugleich die Risse und Staubkörnchen der Unterseite des planparallelen Glases scharf. Alle bis dahin gesehenen schwarzen Ringe, d. h. alle Ringe der lichtfernen Hälfte, scheinen somit tiefer zu liegen, als die erzeugende Luftlamelle, ihre Orte sind also jedenfalls virtuelle Interferenzorte. Bei der scharfen Einstellung der innersten Ringe, besonders des ersten, hat man grossen Spielraum, sodass wiederholte Einstellungen hier weit stärker untereinander abweichen, als es bei den Ringen höherer Ordnungszahl der Fall ist. Dies hängt mit der grössern Breite und Verschwommenheit der innersten Ringe zusammen. Die Schwierigkeit der scharfen Einstellung wird am grössten für den schwarzen Centralfleck; ja dieser ist überhaupt kein deutlich einstellbares Object. Beim weiteren Vorrücken in die lichtnahe Hälfte gelangt man zu einem Ringe, mit welchem gleichzeitig die Risse und Staubkörnchen der Oberseite der planparallelen Glasplatte deutlich erscheinen. Alle von hier an weiter zum Lichte hin gelegenen Ringe befinden sich nun noch höher, also oberhalb der Glasplatte in Luft; ihre Orte sind folglich sicher reelle Interferenzorte. Aus zahlreichen Messungen bei vier verschiedenen Einfallswinkeln folgt:

Die scheinbaren Interferenzorte in der centralen Einfallsebene liegen auf einer geraden Linie, die nach derjenigen Seite hin ansteigt, von wo das Licht kommt. Sie heisse die Hauptgerade. Ihre Neigung hängt vom Einfallswinkel ab.

Die Messungen, welche dieses Resultat geliefert haben, sind alle in der geschilderten Art ausgeführt. Sie sollen jetzt auszugsweise mitgetheilt werden.

1. Einfallswinkel $\vartheta = 28^{\circ}$.

Um eine genauere Vorstellung von den Beobachtungen zu ermöglichen, mag wenigstens ein Beobachtungssatz hier vollständig Platz finden. In der folgenden Tabelle enthält die erste Spalte X die nacheinander ausgeführten Horizontalverschiebungen zum Lichte hin; die zweite Spalte die Nummer des scharf eingestellten Ringes; hier sind die Ringe der lichtfernen und lichtnahen Hälfte durch ein beigesetztes f, resp. n unterschieden. Die Zahlen der dritten Spalte (Mikroskoprohr) geben an, bei welchem Strich der auf dem Mikroskoprohr angebrachten Scala die feste Marke der Hülse, nach jedesmaliger Einstellung des Mikroskops auf grösste Deutlichkeit, stand. Der Anfangspunkt dieser Scala liegt ganz willkürlich. Die vierte Spalte M enthält die Mittel dieser Einstellungen; die fünfte Spalte Z_0 enthält jede Zahl der vierten vermindert um die Anfangseinstellung, sie gibt also für jeden Ring der zweiten Spalte an, um wieviel das Mikroskop von der Anfangsstellung an längs seiner Axe hat zurückgezogen werden müssen.

Tabelle 1.

X mm	Ring-Nr.	Mikroskoprohr mm	M mm	Z_0 mm
0	98 f.	7,8	8,1	7,6
2,00	67 "	8,2	8,1	8,6
2,00	43 "	8,8	8,6	8,5
2,00	23 "	9,6	8,7	9,7
2,00	9—10 "	9,6	11,0	9,2
2,00	2 "	9,7	11,1	10,6
3,00	2 n.	10,2	11,4	10,9
2,00	9—10 "	10,5	11,1	11,1
2,00	22 "	12,1	11,6	11,9
2,00	41—42 "	12,5	12,1	12,7
2,00	66 "	12,8	13,1	12,8
2,00	96 "	13,3	13,4	13,4
2,00	132 "	14,5	13,8	13,5
				13,7
				13,88
				6,00

In Fig. 2 Taf. I sind die Horizontalverschiebungen X (aus der ersten Spalte der Tabelle) vom Punkte A aus nach links hin aufgetragen und parallel zu der wie die Mikroskopaxe gerichteten schrägen Ordinatenaxe Z die betreffenden Zurückziehungen Z_0 (aus der letzten Spalte der Tab.), beides in natürlicher Grösse. Die Endpunkte dieser Ordinaten stellen diejenigen Orte dar, in welche ein bestimmter Punkt des

Mikroskops (z. B. der Mittelpunkt der Vorderfläche des Objectivs) nacheinander gerückt ist; von letzteren um eine constante Strecke in Richtung der Mikroskopaxe (Z) entfernt, befinden sich die scheinbaren Interferenzorte; also ist die Curve der Figur auch unmittelbar als diejenige auffassbar, auf welcher die scheinbaren Interferenzorte liegen. Der Anblick dieser Figur, sowie der entsprechenden Figuren 3, 4, 5 Taf. I für die anderen Einfallswinkel, lehrt, dass man berechtigt ist, diese Curve für eine gerade Linie zu erklären. Nur in der Nähe des Centrums der Erscheinung zeigt sich eine stärkere Abweichung vom geradlinigen Verlauf, indem hier die Steigung meist eine geringere zu sein scheint. Doch erklärt sich diese Unregelmässigkeit zur Genüge durch die grosse Unsicherheit der Einstellung der innersten Ringe. Um die Neigung ω dieser geraden Linie (der Hauptgeraden) gegen die Horizontale zu bestimmen, kann man folgendermassen verfahren. Man ermittelt für die einzelnen Stücke der durch die Beobachtung gelieferten gebrochenen Linien die Steigung ($\operatorname{tg} \omega$) und nimmt das Mittel aller dieser Steigungen. Dabei empfiehlt es sich jedoch, die einzelnen Liniensegmente nicht zu kurz zu wählen. Wir fassen also aus der Tab. 1 je zwei aufeinander folgende Horizontalverschiebungen zusammen: so entsteht die erste Spalte X der folgenden Tabelle 2. Die zu jeder dieser grösseren Horizontalverschiebungen gehörige Mikroskopzurückziehung Z findet man, wenn man die Differenz derjenigen Zahlen der vierten Spalte von Tab. 1 bildet, welche die betreffende Anfangs- und Endstellung des Mikroskops angeben (zweite Spalte Z der Tab. 2). Nun besteht für die Neigung ω des Liniensegments, das der Horizontalverschiebung X und der Zurückziehung Z entspricht, die Beziehung:

$$Z : X = \sin \omega : \cos(\vartheta - \omega),$$

wie unmittelbar aus der beistehenden Fig. 1 erhellt. Folglich ist:

$$(a) \quad \operatorname{tg} \omega = \frac{\cos \vartheta}{\frac{Z}{X} - \sin \vartheta}.$$



Fig. 1.

Die hiernach berechneten Werthe von $\operatorname{tg} \omega$ stehen in der letzten Spalte der folgenden Tabelle.

Tabelle 2.

X mm	Z mm	$\operatorname{tg} \omega$	X mm	Z mm	$\operatorname{tg} \omega$
4,00	0,82	0,1997	4,00	1,13	0,2866
4,00	1,25	0,3227	4,00	1,10	0,2777
5,00	0,75	0,1417	4,00	0,95	0,2350
Mittel:					0,2439

Aus dem Mittel der Steigungen $\operatorname{tg} \omega = 0,2439$ folgt:
 $\omega = 13^\circ 42'$.

Um die Neigung der Hauptgeraden noch auf eine andere Art zu ermitteln, verbinde man den lichtfernsten und lichtnächsten scheinbaren Interferenzort unmittelbar durch eine Gerade; für diese ist also $X = 25,00$ mm, $Z = 6,00$ mm.

Folglich liefert Gleichung (a): $\operatorname{tg} \omega = 0,2379$, also ist:
 $\omega = 13^\circ 23'$.

Versucht man, den Werth von ω unmittelbar aus der Figur zu entnehmen, so findet man etwa $13^\circ 4$.

Für denselben Einfallswinkel wurde eine zweite Beobachtungsreihe ausgeführt, deren Ergebnisse in Tabelle 3 (zu verstehen wie Tab. 2) zusammengestellt sind. Für die Horizontalverschiebung X war stets die gleiche Grösse 4,00 mm gewählt.

Tabelle 3.

Ring-Nr.	Z mm	$\operatorname{tg} \omega$	Ring-Nr.	Z mm	$\operatorname{tg} \omega$
91 f.			17—28 n	0,50	0,1167
37 "	0,87	0,2130	58—59 "	0,83	0,2020
7 "	1,13	0,2866	121—122 "	0,97	0,2408
0—1 n.	1,40	0,3686	213 "	1,00	0,2490
Mittel:					0,2395

Aus der mittlern Steigung $\operatorname{tg} \omega = 0,2395$ folgt:
 $\omega = 13^\circ 28'$.

Lässt man dagegen als Hauptgerade die Verbindungs linie des lichtfernsten und lichtnächsten scheinbaren Interferenzorts gelten, nimmt also $X = 28,00$ mm, $Z = 6,70$ mm, so liefert Gleichung (a): $\operatorname{tg} \omega = 0,2371$, folglich:

$$\omega = 13^\circ 20'.$$

Berücksichtigt man die Schwierigkeit der Einstellung auf grösste Deutlichkeit, so muss man die Uebereinstimmung der vier für denselben Winkel ω abgeleiteten Werthe für sehr befriedigend erklären. Das arithmetische Mittel aller vier Werthe beträgt: $\omega = 13^\circ 28'$.

2. Einfallswinkel $\vartheta = 45^\circ$.

Die Beobachtungen sind in der folgenden Tab. 4 enthalten, in der die Bezeichnungen wie in Tab. 1 zu verstehen sind. Die verschiedenen Mikroskopeneinstellungen auf denselben Ring sind nicht mitgetheilt, sondern jedesmal nur ihr Mittelwerth M . (Ebenso in allen folgenden Tabellen.) Die graphische Darstellung der in der ersten und letzten Spalte enthaltenen Zahlen in Fig. 3 Taf. 1 lehrt, dass die Hauptgerade hier eine andere Neigung hat, als beim vorigen Einfallswinkel.

Tabelle 4.

X mm	Ring-Nr.	M mm	Z_0 mm	X mm	Ring-Nr.	M mm	Z_0 mm
0	140 f	7,73	0,00	2,00	1 f	12,95	5,22
2,00	105 "	8,53	0,80	3,00	1 - 2 n	14,30	6,57
2,00	75 "	9,13	1,40	2,00	8 "	14,33	6,60
2,00	51 "	9,90	2,17	2,00	19 "	15,27	7,54
2,00	31 "	10,32	2,59	2,00	34 "	15,93	8,20
2,00	15 "	10,88	3,15	2,00	53 "	16,50	8,77
2,00	6 "	11,74	4,01				

Um die mittlere Steigung zu berechnen, bilden wir aus den Zahlen der ersten und vierten Spalte die beiden ersten Spalten der folgenden Tabelle (5), ebenso wie Tab. 2 aus Tab. 1 abgeleitet wurde, und berechnen wieder die zugehörigen Werthe von $\operatorname{tg} \omega$ nach Formel (a). So ergibt sich:

Tabelle 5.

X mm	Z mm	$\operatorname{tg} \omega$	X mm	Z mm	$\operatorname{tg} \omega$
4,00	1,40	0,329	5,00	2,56	0,570
4,00	1,19	0,267	4,00	0,97	0,267
4,00	1,42	0,335	4,00	1,23	0,278
Mittel: 0,331.					

Folglich: $\omega = 18^\circ 19'$.

Für die Steigung der Verbindungsline des lichtfernsten und lichtnächsten scheinbaren Interferenzorts, also für $X = 25,00 \text{ mm}$, $Z = 8,77 \text{ mm}$, erhält man $\operatorname{tg} \omega = 0,3305$, also:

$$\omega = 18^\circ 17'.$$

Wir nehmen das Mittel dieser beiden Werthe als Neigung der Hauptgeraden bei diesem Einfallswinkel, also:

$$\omega = 18^\circ 18'.$$

3. Einfallswinkel $\vartheta = 54^\circ \frac{3}{4}$.

Für diesen Winkel sind die meisten Beobachtungen der ganzen Erscheinung ausgeführt. Eine Reihe hatte folgende Resultate:

Tabelle 6.

X mm	Ring-Nr.	M mm	Z_0 mm	X mm	Ring-Nr.	M mm	Z_0 mm
0,00	151 f	6,03	0,00	2,00	5—6 n	15,12	9,09
2,00	118 "	6,95	0,92	2,00	14—15 "	15,30	9,27
2,00	89 "	7,97	1,94	2,00	27—28 "	16,07	10,04
2,00	64—65 "	8,70	2,67	2,00	44 "	16,87	10,84
2,00	44—45 "	9,60	3,57	2,00	64 "	17,70	11,67
2,00	28 "	10,20	4,17	2,00	88—89 "	18,45	12,42
2,00	15 "	11,27	5,24	2,00	116—117 "	19,37	13,34
2,00	6 "	12,17	6,14	2,00	151 "	19,90	13,87
2,00	1 "	13,20	7,17	2,00	189 "	20,77	14,74
3,00	1 n	13,70	7,67				

Mit Hülfe der unter X und Z_0 enthaltenen Zahlen dieser Tabelle ist Fig. 4 Taf. 1 entworfen, welche die Linie der Interferenzorte besonders deutlich als eine gerade erkennen lässt. Zur Ermittelung der Steigung dieser Hauptgeraden verfahren wir wie früher und leiten aus den Zahlen der Tab. 6 die folgende Tabelle ab (sowie Tab. 2 aus Tab. 1 abgeleitet wurde):

Tabelle 7.

X mm	Z mm	$\operatorname{tg} \omega$	X mm	Z mm	$\operatorname{tg} \omega$
4,00	1,94	0,466	4,00	0,95	0,170
4,00	1,63	0,354	4,00	1,63	0,354
4,00	1,87	0,367	4,00	1,87	0,367
4,00	1,93	0,482	4,00	1,40	0,283
5,00	1,92	0,324			

Mittel: 0,3497.

Folglich:

$$\omega = 19^\circ 16'.$$

Nimmt man als Hauptgerade die Verbindungsline der beiden äussersten beobachteten Interferenzorte, so ist zu setzen: $X = 37,00 \text{ mm}$, $Z = 14,74 \text{ mm}$, woraus $\tan \omega = 0,341$ folgt. Hiernach wäre: $\omega = 18^\circ 50'$.

Eine zweite Beobachtungsreihe für denselben Einfallswinkel ergab:

Tabelle 8.

X mm	Ring-Nr.	Z mm	$\tan \omega$	X mm	Ring-Nr.	Z mm	$\tan \omega$
0	108 f	—	—	10,00	13 n	4,36	0,393
5,00	49 "	1,92	0,322	5,00	48–49 "	2,04	0,354
5,00	12–18 "	2,28	0,421	5,00	105–106 "	1,78	0,290
							Mittel: 0,356

Folglich: $\omega = 19^\circ 36'$.

Dagegen berechnet sich die Steigung der Hauptgeraden aus der Lage des lichtfernsten und lichtnächsten Interferenzortes allein ($X = 30,00 \text{ mm}$; $Z = 12,38 \text{ mm}$) zu $\tan \omega = 0,3591$, folglich: $\omega = 19^\circ 45'$.

Eine dritte Beobachtungsreihe ergab:

Tabelle 9.

X mm	Z mm	$\tan \omega$
4,00	1,64	0,356
10,00	4,20	0,370
		Mittel: 0,363;

also: $\omega = 19^\circ 57'$.

Für denselben Einfallswinkel wurde eine letzte Beobachtungsreihe in anderer Weise ausgeführt, statt nämlich Horizontalverschiebungen von stets gleicher Grösse anzuwenden, wurde auf die lichtfernen und lichtnahen Theile der Ringe 1, 5, 10, 15, 20 eingestellt. In der ersten Spalte der Tab. 10 stehen die Einstellungen der Längsschraube, in der letzten Spalte die Mikroskopeinstellungen in der Hülse.

Tabelle 10.

Längsschraube mm	Ring-Nr.	M mm	Längsschraube mm	Ring-Nr.	M mm
0,25	20 f	12,27	8,11	1 n	15,40
1,11	15 "	12,65	9,83	5 "	16,05
2,13	10 "	13,25	11,11	10 "	16,92
3,39	5 "	13,80	12,10	15 "	17,93
5,12	1 "	14,10	12,97	20 "	17,48

Hieraus sind nun diejenigen Horizontalverschiebungen entnommen, welche nötig sind, um den Durchmesser des Ringes 1, des Ringes 5, u. s. f. zu überstreichen (Spalte X der folgenden Tab. 11), sowie die zugehörigen Zurückziehungen des Mikroskops in seiner Hülse, Z . Beides geschieht einfach durch Subtraction der beiden Zahlen, die sich auf das lichtferne und das lichtnahe Stück desselben Ringes beziehen.

Tabelle 11.

Ring-Nr.	X mm	Z mm	$\operatorname{tg} \omega$	Ring-Nr.	X mm	Z mm	$\operatorname{tg} \omega$
1	2,99	1,30	0,390	15	10,99	4,68	0,377
5	6,44	2,25	0,283	20	12,72	5,21	0,356
10	8,98	3,67	0,354			Mittel: 0,3520.	

Folglich: $\omega = 19^\circ 24'$.

Das arithmetische Mittel der 6, für die Steigung der Hauptgeraden beim Einfallswinkel $54^\circ 40'$ gefundenen Werthe beträgt: $\omega = 19^\circ 28'$.

4. Einfallswinkel $\vartheta = 72^\circ$.

Diese Bestimmungen sind nicht ganz so zuverlässig, wie die vorigen, da sie am frühesten angestellt sind; namentlich ist auch der Einfallswinkel weniger sorgfältig gemessen worden; wahrscheinlich war er etwas kleiner als 72° . Die Fig. 5 Taf. 1 ist auf Grund der in Tab. 12 enthaltenen Zahlen entworfen:

Tabelle 12.

X mm	Ring-Nr.	M mm	Z_0 mm	X mm	Ring-Nr.	M mm	Z_0 mm
0	50 f	0,70	0,00	2	9 n	9,10	8,40
2	37 "	1,57	0,87	2	17 "	10,07	9,87
2	26 "	2,53	1,88	2	27 "	11,03	10,33
2	17 "	3,38	2,68	2	38 "	12,07	11,37
2	9 "	4,50	3,80	2	51 "	13,10	12,40
2	4 "	5,20	4,50	2	66 "	13,70	13,00
2	1 "	6,80	6,10	2	83 "	14,80	14,10
4	1 n	7,68	6,98	2	102 "	15,77	15,07
2	3 - 4 "	8,20	7,50	2	144 "	16,70	16,00

Zur Ermittelung der Steigung der Hauptgeraden fassen wir je drei aufeinander folgende Horizontalverschiebungen zusammen und bestimmen die Steigung des zugehörigen Liniensegments. Die dazu nötigen Data liefert Tab. 13.

Tabelle 13.

X mm	Z mm	$\operatorname{tg} \omega$	X mm	Z mm	$\operatorname{tg} \omega$
6,00	2,63	0,232	6,00	2,97	0,289
6,00	3,47	0,396	6,00	2,73	0,247
8,00	2,30	0,122	4,00	1,90	0,269
Mittel:					0,2592

folglich: $\omega = 14^\circ 32'$.

Aus der Beobachtung des lichtnächsten und lichtfernsten Interferenzortes allein ergibt sich, wegen $X = 36,00$ mm, $Z = 16,00$ mm, $\operatorname{tg} \omega = 0,238$, also:

$$\omega = 13^\circ 23'.$$

Eine zweite Beobachtungsreihe gab die entsprechenden zwei Werthe für ω : $15^\circ 50'$ und $14^\circ 57'$. Das arithmetische Mittel aller vier Werthe ist:

$$\omega = 14^\circ 41'$$

Die Vergleichung der bei den verschiedenen Einfallswinkeln ermittelten Werthe von ω lehrt, dass die Neigung der Hauptgeraden mit zunehmendem Einfallswinkel anfänglich zunimmt, jenseits $\vartheta = 54^\circ$ aber wieder abnimmt.

Zur Ermittlung des Einflusses des Beleuchtungsrohres auf die Erscheinung in der centralen Einfallsebene wurde folgender Versuch angestellt: Man stellte das Mikroskop auf irgend einen Ring scharf ein, wie gewöhnlich, und entfernte dann das Beleuchtungsrohr, sodass divergentes Licht auffiel. Dann blieb derselbe Ring genau ebenso scharf eingestellt, und die ganze Erscheinung war ebenso deutlich sichtbar, nur etwas lichtschwächer, wie vorher. Also ist das Beleuchtungsrohr auf die Erscheinung in der centralen Einfallsebene ohne besonderen Einfluss.

Vorher wurde erwähnt, dass in der centralen Einfallsebene ein gewisser Ring (lichtnahe Hälfte) gleichzeitig mit der Oberseite der Glasplatte deutlich gesehen wird. Es erscheint nicht überflüssig zu ermitteln, der wievielte Ring dies bei verschiedenen Einfallswinkeln ist. Die Oberseite der Glasplatte wird mit Lycopodium schwach bestäubt, und das Mikroskop unter dem gewünschten Winkel

auf dies Pulver eingestellt; so ist man sicher, die richtige Glasfläche zu sehen. Dann schiebt man unter steter Abblendung des oben reflectirten Lichts das Mikroskop in unveränderter Höhe über der Glasfläche, in der centralen Einfallsebene, hin und her, bis die Ringerscheinung am deutlichsten ist. Nachträglich zählt man dann die Nummer des dabei im Fadenkreuz eingestellten Ringes ab. Für jeden Einfallswinkel sind mehrere Beobachtungen gemacht. Das Beleuchtungsrohr wurde hierbei nicht angewandt.

Tabelle 14.

ϑ	Nummer des in der oberen Glasfläche liegenden Ringes.	Mittel
28 $\frac{1}{4}^{\circ}$	96 103 114 84 97 103 110	101,0
45 $^{\circ}$	24 24 26 23	24,2
54 $\frac{1}{4}^{\circ}$	9 11 10 8	9,5

Eine wichtige Frage in Betreff der Interferenzerscheinung in der centralen Einfallsebene ist schliesslich noch die: ob bei Anwendung verschiedener Gläsercombinatio-
nen die Neigung der Hauptgeraden ebenfalls eine
verschiedene ist. Zur Beantwortung dieser Frage wurden
noch mit zwei anderen Gläsercombinationen (Nr. 2 u. 3) Beobachtungen angestellt, allerdings nur für den Einfallswinkel $\vartheta = 54\frac{1}{4}^{\circ}$. Für alle drei Combinationen sind hier die Werthe des Krümmungsradius r der Linsenfläche, sowie der Dicke d der planparallelen Platte zusammengestellt.

Nr.	r mm	d mm
1	2100,0	5,0
2	595,5	5,9
3	77,1	3,4

Die Ergebnisse einer mit der Gläsercombination Nr. 2 angestellten Beobachtungsreihe, die mit dem Ring 46 f begann und mit dem Ring 14 n endete, finden sich in der folgenden Tabelle.

Tabelle 15.

X mm	Z mm	$\operatorname{tg} \omega$	X mm	Z mm	$\operatorname{tg} \omega$
4,00	1,60	0,332	4,00	1,15	0,217
4,00	2,06	0,515		Mittel: 0,3547	

Hieraus folgt: $\omega = 19^{\circ} 32'$

Aus der Lage des lichtfernsten und nächsten beobachteten Ringes allein ($X = 12,00 \text{ mm}$, $Z = 4,81 \text{ mm}$) ergibt sich $\operatorname{tg} \omega = 0,3436$; also:

$$\omega = 18^\circ 58'.$$

Das von der Gläsercombination Nr. 3 erzeugte Ring-system war so winzig, dass es mit blossem Auge überhaupt nur schwer bemerkt werden konnte. Beobachtet wurde von Ring 67f bis 49n; die Ergebnisse sind:

Tabelle 16.

X mm	Z mm	$\operatorname{tg} \omega$
4,00	1,61	0,348
2,00	0,82	0,356
Mittel: 0,352		

Hieraus folgt: $\omega = 19^\circ 20'$.

Die Abweichungen der sechs vorher (p. 16–18) bei der Gläsercombination Nr. 1 und dem Einfallswinkel $\vartheta = 54^\circ$ für ω gefundenen Einzelwerthe von ihrem arithmetischen Mittel ($19^\circ 28'$) betragen bezüglich: $-12'$, $-38'$, $+8'$, $+17'$, $+29'$, $-4'$. Bei der Gläsercombination Nr. 2 betragen die Abweichungen von demselben Mittelwerth ($19^\circ 28'$) $+4'$ und $-30'$; bei der Combination Nr. 3 aber $-8'$. Weil sonach bei den letzteren beiden Combinationen die Abweichungen von dem mit der ersten Combination gefundenen Mittelwerth durchaus in denselben Grenzen bleiben wie bei dieser, so schliesst man:

Die Neigung der Hauptgeraden ist, bei gleichem Einfallswinkel, für verschiedene Linsen- und Plattencombinationen nicht merklich verschieden. (Bewiesen für 3 Combinationen, aber nur bei einem Einfalls-winkel.)

§. 3. Die scheinbaren Interferenzorte ausserhalb der centralen Einfallsebene.

Zunächst untersuchen wir die Erscheinung in der centralen Querebene, d. h. jener, welche senkrecht zur Einfallsebene durch die Axe des Mikroskops gelegt ist, während letzteres auf den scheinbaren Mittelpunkt des schwarzen Centralflecks einsteht. Für die Untersuchung in dieser Ebene kommt also, nach

gemachter Einstellung des Mikroskops auf das Centrum, nur noch die Querschraube zur Anwendung, durch deren Drehung das Mikroskop in der centralen Querebene parallel mit sich verschoben wird. Von vornherein bemerkt man, dass es hier überhaupt nicht gelingt, die Ringe so scharf zu sehen wie in der centralen Einfallsebene. Während in letzterer besonders die äusseren Ringe bei richtiger Mikroskopstellung absolut scharf erscheinen, zeigen sich in der centralen Querebene die Ringe um so verschwommener, je ferner vom Centrum sie liegen, ja schliesslich verschwinden sie ganz und können durch keinerlei Verschiebung des Mikroskops in seiner Hülse mehr sichtbar gemacht werden. Das Verwaschenwerden der äusseren Ringe tritt um so früher ein, je grösser der Einfallswinkel ist. Während bei $\vartheta = 28\frac{1}{2}^\circ$ der 60. Ring noch gut einstellbar ist, sieht man bei $\vartheta = 54\frac{1}{4}^\circ$ nur den 40. Ring noch leidlich, und bei $\vartheta = 75\frac{1}{2}^\circ$ ist schon der 8. kaum mehr zu sehen. (Dies gilt jedoch bemerkenswerther Weise nur für die Beobachtung mit dem Mikroskop; mit dem unbewaffneten Auge und mit dem Fernrohr sieht man bei $\vartheta = 75\frac{1}{2}^\circ$ in dieser Ebene weit mehr als 8 Ringe.) Hat man das Mikroskop auf irgend einen Ring möglichst scharf eingestellt — wofür hier also ein viel weiterer Spielraum bleibt als früher — und verschiebt es alsdann in der Querrichtung, so bedarf es zum deutlichen Sehen der neu erscheinenden Ringe keiner Verschiebung des Mikroskops in seiner Hülse; also liegen alle diese Interferenzorte in gleicher Tiefe: sie besetzen eine horizontale Gerade, welche die „Quergerade“ heissen mag. Die Lage derselben wurde für drei verschiedene Einfallswinkel zu ermitteln gesucht, so gut es die mangelhafte Schärfe der Erscheinung zuließ. Mit Hilfe der bekannten Lage der Hauptgeraden ist man stets im Stande, das Mikroskop in seiner Hülse so zu stellen, dass es auf denjenigen Punkt der Hauptgeraden scharf einsteht, der in Wahrheit nie scharf, sondern stets nur als verschwommener schwarzer Centralfleck, gesehen wird. Von dieser Stellung aus muss man das Mikroskop längs seiner Axe weiter verschieben, damit es geeignet sei, nach eingetreterner Querverschiebung die Interferenzen in der centralen Querebene so

deutlich als möglich zu zeigen. Also geht die Quergerade unter der Hauptgeraden ohne Schnitt vorbei; beide kreuzen sich. Der in Richtung der Mikroskopaxe gemessene Abstand beider, (d. i. die oben erwähnte Vorschreibung des Mikroskops), betrug beim Einfallswinkel $\vartheta = 28\frac{1}{2}^\circ$ 1 bis 2 Zehntel mm; bei $\vartheta = 75\frac{1}{2}^\circ$ aber 3,78 mm. Bei $\vartheta = 54\frac{1}{2}^\circ$ ergab er sich durch Einstellung des 20. Ringes = 1,92 mm; bei einer andern Versuchsreihe mit demselben Einfallswinkel fanden sich folgende Einstellungen, theils auf verschiedene Ringe, theils wiederholt auf einen und denselben: 6,2, 6,1, 4,6, 6,1, 6,1, 7,1, 6,0, Mittel: 6,03. Die scharfe Einstellung des Mikroskops auf die Hauptgerade an dem Orte des Centralflecks wurde zu 7,53 ermittelt; folglich war der fragliche Abstand = 1,50 mm. Somit ist gefunden:

Die scheinbaren Interferenzorte in der centralen Querebene liegen auf einer horizontalen Geraden — der Quergeraden, — welche ohne Schnitt unter der Hauptgeraden vorbeigeht; der in Richtung der Mikroskopaxe gemessene Abstand beider wächst mit wachsendem Einfallswinkel.

Einige Versuche ohne Beleuchtungsrohr lehrten, dass die Erscheinung in der centralen Querebene bei freier Flamme merklich undeutlicher ist als im parallel gemachten Licht.

Wir wenden uns nun zur Aufsuchung der scheinbaren Interferenzorte ausserhalb der centralen Einfallsebene und der centralen Querebene. Die ganze Erscheinung wird durch letzteré Ebene in zwei Hälften getheilt: die lichtferne und lichtnahe Hälfte. Beide sind nach Lage und Aussehen wesentlich verschieden, sodass keinerlei Symmetrie zwischen beiden herrscht. Was zunächst das Aussehen anlangt, so bietet die lichtferne Hälfte merklich schärfere Interferenzen dar, als die lichtnahe; aber völlig scharf erscheinen die schwarzen Ringe überhaupt nur bei Beobachtung in der centralen Einfallsebene. Verschiebt man, von ihr ausgehend, das Mikroskop parallel mit sich nach der Seite hin, und stellt die dabei erscheinenden Ringe jedesmal so scharf als möglich ein, so zeigen sie sich bei zunehmender Entfernung

von der centralen Einfallsebene immer verschwommener, bis sie schliesslich überhaupt aufhören, sichtbar zu sein. Bisweilen erhält man den Eindruck, als sei die zunehmende Verschwommenheit der Ringe durch das gleichzeitige Auftreten mehrerer sich kreuzender Ringsysteme in verschiedenen Tiefenlagen verursacht; doch sind diese Wahrnehmungen äusserst unbestimmt. — Um ein übersichtliches Bild von der räumlichen Anordnung, speciell von der Tiefenlage aller scheinbaren Interferenzorte zu gewinnen, bietet sich folgendes Verfahren dar: Bei unveränderter Neigung der Mikroskopaxe wird ein beliebig ins Auge gefasster Punkt des Mikroskopträgers vermittelst der Längs- und Querschraube nacheinander in verschiedene Orte einer und derselben Horizontalebene geführt, welche zusammen ein rechteckiges Gitter bilden, und jedesmal wird das Mikroskop in seiner Hülse soweit verschoben, dass die deutlichste Erscheinung eintritt. Bei einer Versuchsreihe mit dem Einfallswinkel $54\frac{3}{4}^{\circ}$ waren die horizontalen Längsverschiebungen jedesmal = 5,00 mm, die Querverschiebungen = 2,50 mm gewählt. Projicirt man alle hierbei anvisirten Punkte parallel



Fig. 2.

der Mikroskopaxe auf eine Horizontalebene, so erhält man ein dem eben erwähnten congruenten, rechteckigen Gitter, wie es in beistehender Figur 2 dargestellt ist. Nennt man die Geraden, welche die Querseiten der Rechtecke der lichtnahen und lichtfernen Hälften enthalten, A , B , C , bezüglich a , b , c , die durchscheinbare Centrum gehende Querlinie Q , die Geraden mit den Längsseiten der Rechtecke zu beiden Seiten der, mit 0 bezeichneten, centralen Einfallsebene: -1 , -2 , -3 und $+1$, $+2$, $+3$, so ist jeder anvisirte Punkt durch den Schnitt zweier so bezeichneter Linien des Gitters ausdrückbar. Die Tabelle 17 enthält nun unter „Mikroskoprohr“ die zum Scharfsehen jedes solchen Punktes bei wiederholter Beobachtung erforderlich gewesenen Einstellungen des

Tabelle 17.

Tabelle 17.

Punkt	Ring-Nr.	Mikroskoprohr mm	M-mm	Aussehen	M+mm	Mikroskoprohr mm	Ring-Nr.	Punkt
<i>C</i> , 0	105—106	13,6 13,7 13,6	13,63	etwas verschwommen	13,98	13,8 14,1 14,4 13,6 14,4 13,6	109	<i>C</i> , +1
<i>C</i> , -1	109—110	14,1 13,6 13,9	14,3	13,98 sehr undeutlich	15,15	14,9 15,1 15,1 15,3 ?	124 ?	<i>C</i> , +2
<i>C</i> , -2	122 ?	15,4 14,3 15,3	14,7 ?					
<i>B</i> , 0	48—49	11,8 11,6 12,0	12,0	11,85	12,10	12,5 12,5 11,6 11,8	51—52	<i>B</i> , +1
<i>B</i> , -1	51—52	11,7 12,0 11,6	12,6 11,8	11,94	12,25	14,0 10,6 11,0 13,4	60—61	<i>B</i> , +2
<i>B</i> , -2	60—61	10,7 13,8 11,5	13,0 13,8 10,7	12,88	14,17	15,5 13,6 14,0 13,6 ?	75 ?	<i>B</i> , +3
<i>B</i> , -3	76 ?	14,9 11,6 10,7	14,3 ?					
<i>A</i> , 0	13	10,4 10,0 9,6	10,0	9,3 9,6	9,82	9,9 9,4 10,5	16	<i>A</i> , +1
<i>A</i> , -1	16	9,7 10,0 10,1	9,9	9,92	10,22	10,7 9,7 10,6 9,9	25—26	<i>A</i> , +2
<i>A</i> , -2	26	10,6 10,0 9,9	10,0	10,24	11,10	12,3 11,8 9,7 10,6 ?	40—41	<i>A</i> , +3
<i>A</i> , -3	40 ?	9,5 14,3 11,1	10,8 10,5 ?					
<i>Q</i>	1 u. ff.	6,2 6,1 4,6 6,1 6,1 7,1 6,0	6,03					
<i>a</i> , 0	12—13	5,6 5,4 5,2 5,6	5,45					
<i>a</i> , -1	15—16	4,5 5,7 5,1 5,1	5,10					
<i>a</i> , -2	24	3,9 3,8 4,2 4,1	4,00	etwas matter	5,05	5,1 5,5 4,6 5,0	15—16	<i>a</i> , +1
<i>a</i> , -3	39	3,4 2,6 3,5 3,1	3,15	stünlich verschwommen	4,02	4,4 4,0 3,2 4,5	24	<i>a</i> , +2
<i>b</i> , 0	49	3,1 3,2 3,4 3,0	3,17		3,05	2,6 3,5 2,9 3,2	38—39	<i>a</i> , +3
<i>b</i> , -1	59	3,3 2,6 3,0 3,0	2,97					
<i>b</i> , -2	61	2,6 2,2 3,1 2,4	2,57	ein wenig matter	2,88	2,4 3,0 3,1 3,0	52—53	<i>b</i> , +1
<i>b</i> , -3	74—75	2,1 2,2 1,6 2,3	1,7	schon schwer einstellbar	2,45	3,1 2,2 2,1 2,4	61—62	<i>b</i> , +2
<i>c</i> , 0	108	1,3 1,2 1,5 1,1 1,0 1,4	1,25		2,02	2,1 1,5 2,0 3,6 1,2 1,7	76 ?	<i>b</i> , +3
<i>c</i> , -1	110	1,1 1,2 1,1	1,13					
<i>c</i> , -2	121	1,0 0,5 0,8 0,5	0,70					
<i>c</i> , -3	138 ?	0,0 0,4 0,7 —0,3	0,90	kaum unterschielbar	0,35	0,80 0,9 0,5 1,3	110	<i>c</i> , +1
						0,7 0,1 1,0 —0,4	120	<i>c</i> , +2
						0,35	137 ?	<i>c</i> , +3

Mikroskops in seiner Hülse, unter *M* die Mittelwerthe dieser Einstellungen; ferner die Nummer des bei jedem anvisirten Punkt liegenden Ringes; endlich eine Schilderung des Aussehens. (S. Tabelle 17 auf p. 25.)

Bei fehlerloser Anordnung müssen die beiden Hälften, in welche die ganze Interferenzerscheinung durch die centrale Einfallsebene (0 0) getheilt wird, symmetrisch zu einander sein; und in der That zeigt die Tabelle 17 gute Uebereinstimmung des Mittels der Mikroskopeinstellungen auf zwei symmetrisch liegende Orte des Horizontalnetzes (wie z. B. *C*, - 1 und *C*, + 1). Nimmt man das Mittel je zweier solcher Mittel, so erhält man den wahrscheinlichsten Werth der Mikroskopeinstellung für jeden von ihnen. Diese Werthe, d. h. die parallel der Mikroskopaxe gerechneten Ordinaten derjenigen scheinbaren Interferenzorte, welche sich durch obige schiefe Parallelprojection in das Punktgitter der Horizontalebene projiciren, sind in Tabelle 18 zusammengestellt; sie sind von einer willkürlichen Horizontalebene an gerechnet.

Tabelle 18.

	0	1	2	3		0	1	2	3
<i>C</i>	13,63	13,98	15,03?	—	<i>a</i>	5,45	5,08	4,01	3,10
<i>B</i>	11,85	12,02	12,25	13,52?	<i>b</i>	3,17	2,93	2,51	2,00
<i>A</i>	9,81	9,93	10,17	11,17?	<i>c</i>	1,25	1,08	0,75	0,28
<i>Q</i>	(7,53)	6,03	6,03	6,03?					

Die unter *Q*, 0 stehende eingeklammerte Zahl (7,53) gibt die Einstellung auf den Centralfleck an, sie ist also nicht beobachtet, sondern vermittelst der anderen in Spalte 0 stehenden Zahlen berechnet. Nämlich unter der Voraussetzung, dass die Interferenzorte in der centralen Einfallsebene auf einer Geraden (der Hauptgeraden) liegen, folgt die Lage des Centralflecks aus *C*, 0 und *c*, 0 = $(13,63 + 1,25) : 2 = 7,44$; aus *B*, 0 und *b*, 0 = 7,51, aus *A*, 0 und *a*, 0 = 7,63. Von diesen drei Zahlen ist das Mittel genommen. — Am deutlichsten übersicht man die Lage aller Interferenzorte, wenn man die Differenz der Einstellungen auf einen seitlichen Punkt und auf den in derselben Querebene gelegenen Punkt der centralen Einfallsebene bildet; z. B. für die beiden Punkte *C*, 1 und *C*, 0 die Grösse $13,98 - 13,63 = + 0,35$.

So ist aus Tabelle 18 die folgende Tabelle 19 abgeleitet, welche für jeden der seitlichen Punkte seine, in Richtung der Mikroskopaxe gemessene, Hebung oder Senkung, gegenüber dem entsprechenden Punkte der centralen Einfallsebene, enthält.

T a b e l l e 19.

$$\vartheta = 54^3/4^\circ.$$

	1	2	3		1	2	3
	mm	mm	mm		mm	mm	mm
C	+0,35	+1,40?	—	a	-0,37	-1,44	-2,35
B	+0,17	+0,40	+1,67?	b	-0,24	-0,66	-1,17
A	+0,12	+0,36	+1,36?	c	-0,17	-0,50	-0,97
Q	-1,50	-1,50	-1,50				

Noch für zwei andere Einfallswinkel wurden solche ausführlichere Beobachtungsreihen angestellt, nämlich für $\vartheta = 72^\circ$ und für $\vartheta = 75\frac{1}{2}^\circ$; bei beiden waren aber die Längs- und Querschiebungen von anderer Grösse gewählt als vorher, nämlich die Querseiten der rechteckigen Maschen = 2,00 mm, die Längsseiten im allgemeinen = 4 mm, jedoch bei $\vartheta = 75\frac{1}{2}^\circ$ diesseits und jenseits der centralen Querebene nur = 3,50 mm. Die Ergebnisse sind in Tabelle 20 und 21, welche wie Tabelle 19 zu verstehen sind, zusammengestellt. Die in Klammern mitgetheilten Ziffern bedeuten die Nummern der an den betreffenden Orten auftretenden schwarzen Ringe. Den Zahlen dieser beiden Tabellen kommt ein geringerer Grad von Zuverlässigkeit zu als denen der vorigen Tabelle, weil sie nicht ganz mit derselben Sorgfalt ermittelt sind. In Tabelle 21 sind die absoluten Werthe der drei in eckigen Klammern eingeschlossenen Zahlen zu klein; nämlich das Mikroskop konnte nicht tief genug gesenkt werden, indem es bereits an die Glasplatte anstieß.

T a b e l l e 20.

$$\vartheta = 72^\circ.$$

	0	1	2	3	4
	mm	mm	mm	mm	mm
B	(10)	+0,2 (11)	+0,8 (14)	+1,6 (20)	—
A	(1)	+0,3 (2—3)	+0,4 (6)	—	—
Q	—	—	—	—	—
a	(1)	-1,3 (2)	-3,2 (5—6)	-5,0 (11—12)	-7,5 (20?)
b	(10)	-0,7 (11)	-1,2 (15)	-2,6 (21)	-4,0 (20)

Tabelle 21:

 $\vartheta = 75^{\circ}/_2$.

	0	1	2	3
	mm	mm	mm	mm
D (40)	+0,26 (41—42)	+0,61 (44)	+1,46? (48?)	
C (22)	+0,16 (23)	+0,92 (26)	+1,55 (30)	
B (10)	+0,21 (10—11)	+1,29 (13)	+2,42 (16—17)	
A (1—2)	+0,54 (2—3)	+1,76 (5)	+2,87 (9)	
Q —	-3,78	-3,78	-3,78	
a (2)	-0,44 (3)	-2,12 (5)	[-3,05] (9)	
b (9—10)	-0,26 (10)	-0,95 (12—13)	[-1,3?] (16—17)	
c (22)	-0,07 (23)	[-0,3?] (25—26)	—	

Zur bequemen Aussprache der in diesen Tabellen enthaltenen Resultate empfiehlt es sich, den Begriff der Hauptebene einzuführen. So soll diejenige Ebene heissen, welche senkrecht zur Einfallsebene durch die Hauptgerade gelegt ist. Es ist nun ersichtlich, dass die in den Tabellen 19, 20, 21 enthaltenen Zahlen (wenigstens angennähert) die den scheinbaren Interferenzorten zukommenden, in Richtung der Mikroskopaxe gemessenen Hebungen über, resp. Senkungen unter die Hauptebene darstellen. Dies würde genau der Fall sein, wenn die Interferenzorte der centralen Einfallsebene durch die Beobachtungen in aller Strenge auf einer geraden Linie liegend gefunden würden, (was wegen der Beobachtungsfehler jedoch nie möglich ist). Nun liefern die Tabellen 19, 20, 21, in Verbindung mit den vorher gewonnenen Erkenntnissen, folgendes Gesamtergebniss:

Die Gesamtheit der scheinbaren Interferenzorte befindet sich auf einer gewissen Oberfläche, welche die Interferenzfläche heissen soll. Dieselbe wird von der centralen Einfallsebene in einer nach dem Lichte zu ansteigenden geraden Linie, der Hauptgeraden, geschnitten, und von der centralen Querebene in einer unter der Hauptgeraden hindurchgehenden horizontalen geraden Linie, der Quergeraden.

Abgesehen von der Haup tgeraden liegt der lichtferne Theil der Interferenzfläche gänzlich unterhalb der Hauptebene, der lichtnahe Theil nur in der Nachbarschaft der Quergeraden unterhalb,

[dies folgt aus der Stetigkeit, sowie aus einigen nachher mitzutheilenden Beobachtungen einzelner Ringe], sonst aber oberhalb der Hauptebene. Die Abweichung der Interferenzfläche von der Hauptebene ist — so weit die Interferenzen überhaupt noch leidlich beobachtbar sind — im lichtfernen Theil grösser als im lichtnahen.

Durch eine zur centralen Querebene parallele Ebene (in dem Schema, Seite 24, durch eine der Linien *A, B, C, a, b, c* dargestellt) wird die Interferenzfläche in einer Curve geschnitten, welche mit zunehmender Entfernung von der centralen Einfallsebene, wenn sie der lichtfernen Hälfte angehört, immer tiefer unter die Hauptebene sinkt, am tiefsten nahe bei der Quergeraden; wenn sie aber der lichtnahen Hälfte angehört, immer höher über die Hauptebene steigt, (falls sie nicht der Quergeraden zu nahe liegt).

Durch eine seitliche Einfallsebene (in dem Schema durch eine der Linien *1, 2, 3* dargestellt) wird die Interferenzfläche in einer Curve geschnitten, welche, von der Lichtferne zur Lichtnähe hin verfolgt, zunächst immer tiefer unter die Hauptebene sinkt, bis sie dies- oder jenseits der Quergeraden wieder steigt und sich schliesslich über die Hauptebene erhebt.

Aus den bisher mitgetheilten Ergebnissen folgt unmittelbar, dass der einzelne schwarze Ring, der ja gänzlich in der Interferenzfläche liegt, eine Curve doppelter Krümmung ist. Dieser Schluss findet seine volle Bestätigung durch die Verfolgung eines einzelnen Ringes. Die Beobachtungen wurden in folgender Weise angestellt. Diejenige horizontale Längsschiebung, welche erforderlich ist, um den ganzen in der centralen Einfallsebene liegenden Durchmesser des ausgewählten Ringes zu überstreichen, wurde in acht gleiche Theile getheilt; von jedem der Theilpunkte aus wurde dann eine Querverschiebung des Mikroskops, z. B. nach links, vorgenommen, bis der fragliche Ring erreicht war, und dann das Mikroskop in seiner Hülse ver-

schoben, bis der Ring am deutlichsten erschien; darauf wurden die entsprechenden Messungen für die rechte Ringhälfte ausgeführt. Diese Beobachtungen sind noch anstrengender als diejenigen der Interferenzfläche, weil hier während der Horizontalverschiebungen auch noch die vorüberpassirenden Ringe sorgfältigst gezählt werden müssen, damit immer der richtige Ring anvisirt wird.

In beifolgender, parallel der Mikroskopaxe genommener Projection auf die Horizontalebene sind die in der Einfalls ebene liegenden äquidistanten Punkte, von denen aus die Querverschiebungen erfolgen, mit 1, 2, 3, ... 9 bezeichnet; die nacheinander anvisirten seitlichen Punkte des Ringes mit $2l$, $3l$, ... $8l$, resp. mit $2r$, $3r$, ... $8r$, je nachdem sie der linken oder rechten Seite

angehören. Eine Beobachtungsreihe mag hier vollständig Platz finden; sie bezog sich auf den 20. schwarzen Ring beim Einfallswinkel $54^{\circ}\frac{3}{4}$. Die Spalten M_l und M_r enthalten die Mittelwerthe der wiederholten Einstellungen auf denselben linken (resp. rechten) Ringpunkt.

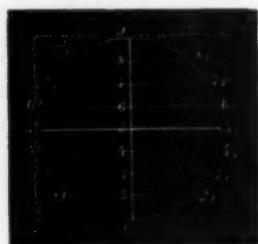


Fig. 8.

Tabelle 22.

 $\vartheta = 54^{\circ}\frac{3}{4}$. Ring 20.

Punkt links	Mikroskoprohr mm	M_l mm	Aussehen	M_r mm	Mikroskoprohr mm	Punkt rechts
1	12,6 12,5 12,6	12,57	—	—	—	—
2l	12,3 11,9 12,1	12,10	—	12,10	12,3 11,8 12,2	2r
3l	11,3 11,6 11,9 11,2 11,8 11,0	11,47	etwas verschwommen	11,57	12,1 11,7 11,5 11,0	3r
4l	11,6 12,1 12,3 12,2 11,9	12,02	stärker verschwommen	12,01	11,7 12,5 11,5 12,1 11,3 12,4 12,6	4r
5l	13,0 13,4 13,8 13,6 13,6 12,5	13,32	sehr verwaschen	12,97	13,6 13,2 12,0 12,5 13,4 13,1	5r
6l	13,5 14,5 13,9 14,0	13,98	kaum beob. sichtbar	14,46	14,5 13,6 13,6 15,6 15,0	6r
7l	16,6 17,5 16,2	16,77	stark verwaschen	16,05	14,9 16,0 16,3 17,0	7r
8l	17,9 17,5 17,1 17,3	17,45	etwas verschwommen	17,17	17,6 17,6 16,7 17,1 16,7 17,3	8r
9	17,8 17,6 17,3 17,5	17,55	—	—	—	—

Nimmt man das Mittel je zweier zu symmetrisch gelegenen Punkten (z. B. wie $2l$ u. $2r$) gehöriger Mittel M_l und M_r , so erhält man den wahrscheinlichsten Werth der Mikroskop-einstellung für jeden dieser 2 Punkte; er ist in der folgenden Tab. 23 mit M bezeichnet. Um nun die in Richtung der Mikroskopaxe gerechnete Hebung über (resp. Senkung unter) die Hauptebene zu finden, bestimmt man zunächst, welches die Mikroskopeinstellungen auf die Punkte 2, 3, 4..8 der Hauptgeraden gewesen sein würden. Dies gelingt so: Man kennt die beim horizontalen Vorrücken des Mikroskops von Punkt 1 auf Punkt 9 erforderliche Zurückziehung desselben = $17,55 - 12,57 = 4,98$ mm. Beim Vorrücken um $\frac{1}{8}$ dieser ganzen Längsverschiebung müsste das Mikroskop also je um $\frac{1}{8} \cdot 4,98$ mm in der Hülse zurückgezogen werden, um scharfe Bilder zu geben. Die so berechneten Mikroskopeinstellungen stehen in Spalte E der Tab. 23. Die Differenz der beiden unter M und E stehenden Zahlen, welche sich auf Punkte mit gleicher Nummer beziehen, ist die gesuchte Hebung des Ringpunktes über die Hauptebene. Negative Hebungen sind natürlich Senkungen.

Tabelle 23.

 $\vartheta = 54^{\circ}/_4$. Ring 20.

Ringpunkt	M mm	Hebung über d. Hauptebene mm	E mm	Punkt der Hauptgeraden
1	12,57	0,00	12,57	1
2l u. r	12,10	- 1,00	13,19	2
3l u. r	11,52	- 2,29	13,81	3
4l u. r	12,01	- 2,43	14,44	4
5l u. r	13,14	- 1,92	15,06	5
6l u. r	14,22	- 1,46	15,68	6
7l u. r	16,41	+ 0,11	16,30	7
8l u. r	17,31	+ 0,38	16,93	8
9	17,55	0,00	17,55	9

Beim Einfallswinkel $\vartheta = 28^{\circ}/_4$ wurde Ring 40 beobachtet; die Ergebnisse sind auszüglich in Tab. 24 mitgetheilt, welche wie Tabelle 23 zu verstehen ist. (S. Tab. 24 auf p. 32).

Bei $\vartheta = 75^{\circ}/_2$ wurde Ring 6 beobachtet, jedoch mit Beschränkung auf seine rechte Hälfte. Aus diesem Grunde, sowie weil der Einfallswinkel hier besonders ungenau ermit-

Tabelle 24.

 $\vartheta = 28^{\circ}/_4$. Ring 40.

Ringpunkt	Mikroskop- rohr. Mittel. mm	<i>M</i> mm	Hebung über d. Hauptebene mm	<i>E</i> mm	Punkt der Hauptgeraden
1	8,70	8,70	0,00	8,70	1
2 <i>l</i>	8,82				
2 <i>r</i>	8,80	8,81	- 0,35	9,16	2
3 <i>l</i>	9,25				
3 <i>r</i>	9,33	9,29	- 0,33	9,62	3
4 <i>l</i>	9,68				
4 <i>r</i>	9,75	9,71	- 0,38	10,09	4
5 <i>l</i>	10,40				
5 <i>r</i>	10,47	10,43	- 0,12	10,55	5
6 <i>l</i>	10,36				
6 <i>r</i>	10,42	10,39	- 0,62	11,01	6
7 <i>l</i>	11,23				
7 <i>r</i>	11,02	11,13	- 0,35	11,48	7
8 <i>l</i>	11,90				
8 <i>r</i>	11,98	11,94	- 0,00	11,94	8
9	12,40	12,40	0,00	12,40	9

telt war, können die erhaltenen Zahlen nicht denselben Anspruch auf Zuverlässigkeit machen, wie die der Tab. 23. Wir theilen nur die schliesslich ermittelten Hebungen über die Hauptebene mit.

Tabelle 25.

 $\vartheta = 75^{\circ}/_2$. Ring 6.

Ringpunkt	2 <i>r</i>	3 <i>r</i>	4 <i>r</i>	5 <i>r</i>	6 <i>r</i>	7 <i>r</i>	8 <i>r</i>
Erhebung	- 1,39	- 4,27	- 5,18	- 3,78	+ 1,20	+ 1,98	+ 0,70

Gemeinsames Ergebniss aller dieser Beobachtungen ist, dass die lichtferne Ringhälfte stets ganz unter der Hauptebene liegt (mit Ausnahme des Punktes in der Hauptgeraden), und zwar am tiefsten in der Nähe der Quergeraden. Eine solche Gleichartigkeit findet für die lichtnahen Hälften verschiedener Ringe bei verschiedenen Einfallswinkeln nicht statt. Denn bei $\vartheta = 28^{\circ}/_4$ befindet sich die lichtnahe Hälfte von Ring 40 ganz unterhalb, nur weniger tief als die lichtferne; bei $\vartheta = 54^{\circ}/_4$ steigt Ring 20 mit der zwischen Punkt 6 und 7 befindlichen Partie über die Hauptebene empor und bleibt dann oberhalb; bei $\vartheta = 75^{\circ}/_2$ liegen sämmtliche beobachteten Punkte der lichtnahen Hälfte von Ring 6 oberhalb der Hauptebene.

§ 4. Maassverhältnisse der Ringe.

Die Verbindungsline des lichtfernsten und lichtnächsten, in der centralen Einfallsebene gelegenen Punktes eines Ringes heisse sein Hauptdurchmesser; dann fallen die Hauptdurchmesser aller Ringe in dieselbe gerade Linie: die Hauptgerade. Von besonderer Wichtigkeit ist nun die parallel der Mikroskop-axe ausgeführte Projection des Hauptdurchmessers auf die Horizontale, welche kurz „der projicirte Hauptdurchmesser“ heissen soll. Es leuchtet unmittelbar ein, dass die Länge des projicirten Hauptdurchmessers identisch ist mit derjenigen Horizontalverschiebung des Mikroskops, welche zur Ueberstreichung des ganzen Hauptdurchmessers erforderlich ist. Durch Beobachtung der Hauptdurchmesser stellt sich heraus, dass die von einem von uns früher vermutete Excentricität der Ringe in der centralen Einfallsebene nicht vorhanden ist; sondern:

Die Hauptdurchmesser aller Ringe haben ihren Halbirungspunkt im Centrum des schwarzen Flecks.

Um sich hiervon zu überzeugen, stelle man das Mikroskop nach Schätzung auf die Mitte des dunklen Flecks ein; dann hat man dem Mikroskop gleich grosse, aber entgegengesetzte Horizontalverschiebungen durch die Längsschraube zu ertheilen, um es auf den lichtfernsten und lichtnächsten Punkt eines und desselben Ringes einzustellen (und natürlich muss es zugleich in seiner Hülse gesenkt oder gehoben werden, um den Ring deutlich zu zeigen). Somit sind die projicirten Halbmesser eines Ringes einander gleich, folglich auch die Halbmesser selbst. — Dieses Verfahren ist aber unvollkommen wegen der unsicheren Schätzung der Mitte des dunklen Flecks. Daher verfährt man besser so: Man misst den projicirten Durchmesser des ersten Ringes oder wegen seiner Verwaschenheit auch noch den des zweiten oder dritten. Durch Halbirung dieser Durchmesser findet man den wahren Mittelpunkt des Centralflecks. Darauf misst man die projicirten Abstände der aufeinanderfolgenden Ringe und addirt

jeden solchen Abstand zum vorhergehenden projicirten Radius, um den folgenden zu erhalten. Dabei muss man natürlich von Zeit zu Zeit das Mikroskop in seiner Hülse verschieben, um wieder scharf zu sehen. So sind die lichtnahen und lichtfernen projicirten Radien der folgenden Tabelle 26—29 ermittelt. Beide sind für denselben Ring stets nur so wenig verschieden, als durch Beobachtungsfehler erklärliech ist; somit sind auch die Hauptradien selbst einander gleich.

Die Verbindungsline derjenigen beiden Punkte eines Ringes, welche in der centralen Querebene liegen, heisse sein **Querdurchmesser**; dann fallen die Querdurchmesser aller Ringe in dieselbe gerade Linie: die **Quergerade**. Aus der Symmetrie der ganzen Erscheinung in Bezug auf die centrale Einfallsebene folgt, dass die Halbirungspunkte aller Querdurchmesser zusammenfallen, nämlich in den Schnittpunkt der Quergeraden mit der centralen Einfallsebene. Dieser Punkt liegt nun, wie gezeigt worden (§ 3), in Richtung der Mikroskopaxe um eine gewisse, vom Einfallswinkel abhängige Strecke hinter dem Halbirungspunkt aller Hauptdurchmesser. Nennt man also diejenige Gerade, welche den Halbirungspunkt des Hauptdurchmessers eines Ringes mit dem Halbirungspunkt seines Querdurchmessers verbindet, die **Axe des Ringes**, so ist gefunden:

Alle Ringe sind coaxial.

Besonders wichtig ist die Vergleichung der beiden Durchmesser eines Ringes; dabei stellt sich eine sehr einfache Beziehung heraus, wenn man nicht den Hauptdurchmesser selbst, sondern den projicirten Hauptdurchmesser, der zudem so einfach messbar ist, in Betracht zieht. Der projicirte Hauptdurchmesser eines Ringes wird unmittelbar durch Addition seines lichtfernen und lichtnahen projicirten Radius erhalten. Die Querdurchmesser der Ringe werden direct durch Seitenverschiebung des Mikroskops vermittelst der Querschraube gemessen; nur in Tabelle 29 sind die Querdurchmesser durch Verdoppelung der rechtsseitigen Querradien ermittelt, nachdem die Querradien der ersten drei

Ringe durch Halbirung der gemessenen Querdurchmesser erhalten waren. Aus den Tabellen 26—29, in denen für eine grosse Anzahl von Ringen der projicirte Hauptdurchmesser und der Querdurchmesser nebeneinander gestellt sind, entnimmt man das Ergebniss:

Bei jedem Ringe ist der Querdurchmesser gleich dem projicirten Hauptdurchmesser.

Die Differenz beider erreicht in den meisten Fällen noch nicht 1 $\frac{1}{2}$. Freilich zeigt sich der Querdurchmesser fast durchgängig ein wenig kleiner als der projicirte Hauptdurchmesser; aber dies erklärt sich leicht aus dem Umstände, dass das Mikroskop sich schwerer genau in die centrale Querebene einstellen lässt, als in die centrale Einfallsebene; sobald es nun in einer andern Querebene steht als in der centralen, misst man nicht die Querdurchmesser der Ringe, sondern Quersehnen, also zu kleine Grössen.

Tabelle 26.

 $\vartheta = 28^{\circ} \frac{1}{4}$.

Ring-Nr.	Projec. lichtnah mm	Hauptradius lichtfern mm	Projicirter Hauptdurch- messer mm	Querdurch- messer mm	Differenz mm	Procentische Ab- weichung
1	—	—	2,37	2,38	-0,01	0,4
2	—	—	3,33	3,305	+0,025	0,75
3	2,03	2,03	4,06	4,035	+0,025	0,6
5	2,61	2,61	5,22	5,18	+0,04	0,8
10	3,68	3,70	7,38	7,31	+0,07	0,9
15	4,49	4,52	9,01	8,95	+0,06	0,7
20	5,195	5,20	10,395	10,325	+0,07	0,7
25	5,81	5,83	11,64	11,555	+0,085	0,7
30	6,355	6,39	12,745	12,66	+0,085	0,7
35	6,875	6,89	13,765	13,685	+0,08	0,6
40	7,335	7,36	14,695	14,615	+0,08	0,5
45	7,805	7,815	15,62	15,495	+0,125	0,8
50	8,225	8,22	16,445	16,35	+0,095	0,6
55	8,65	8,635	17,285	—	—	—
60	9,025	9,025	18,05	—	—	—
65	9,395	9,40	18,795	—	—	—
70	9,775	9,745	19,52	—	—	—
75	10,105	10,09	20,195	—	—	—
80	10,44	10,43	20,87	—	—	—
85	10,765	—	21,53	—	—	—
90	11,095	—	22,19	—	—	—
95	11,37	—	22,74	—	—	—
100	11,665	—	23,33	—	—	—

3 *

Tabelle 27.

$$\vartheta = 54^3/4^0.$$

Ring-Nr.	Projic. lichtnah mm	Hauptradius lichtfern mm	Projic. Haupt- durchmesser. mm	Quer- durchmesser. mm	Differenz. mm	Prozentische Abweichung %
1	—	—	2,71	2,69	+ 0,02	0,7
2	1,945	1,965	3,91	3,85	0,06	1,5
3	2,395	2,405	4,80	4,77	0,03	0,6
4	2,795	2,815	5,61	5,52	0,09	1,6
5	3,115	3,16	6,275	6,19	0,085	1,4
6	3,43	3,425	6,855	6,79	0,065	0,9
7	3,70	3,69	7,39	7,34	0,05	0,7
8	3,95	3,96	7,91	7,84	0,07	0,9
9	4,195	4,185	8,38	8,32	0,06	0,7
10	4,42	4,41	8,83	8,78	0,05	0,6
11	4,64	4,62	9,26	9,20	0,06	0,6
12	4,84	4,84	9,68	9,62	0,06	0,6

Nach erneutem Zusammenlegen der Gläser wurde bei demselben Einfallswinkel eine Beobachtungsreihe ohne Beleuchtungsrohr ausgeführt. Die Ergebnisse stehen in der folgenden Tabelle:

Tabelle 28.

$$\vartheta = 54^3/4^0.$$

Ring-Nr.	Projic. lichtnah mm	Hauptradius lichtfern mm	Projic. Haupt- durchmesser. mm	Quer- durchmesser. mm	Differenz. mm	Prozentische Abweichung %
1	—	—	2,82	2,74	+ 0,08	2,8
5	3,14	3,18	6,32	6,34	- 0,02	0,3
10	4,46	4,49	8,95	8,99	- 0,04	0,4
15	5,45	5,50	10,95	11,00	- 0,05	0,5
20	—	6,37	12,74	12,70	+ 0,04	0,3

Bei demselben Einfallswinkel wurde nach erneutem Zusammenlegen der Gläser eine gelegentliche Bestimmung beider Durchmesser des 10. Ringes gemacht; sie ergaben sich = 9,20 und 9,19. Dieselbe Bestimmung bei demselben Einfallswinkel für die Gläsercombination Nr. 3 ergab für die Durchmesser des 10. Ringes 2,52 und 2,45. Endlich wurde noch eine grössere Beobachtungsreihe bei demselben Einfallswinkel mit der gewöhnlichen Gläsercombination ausgeführt, deren Hauptergebnisse in Tab. 29 enthalten sind.

Tabelle 29.

$$\vartheta = 54^{\circ} / \frac{1}{4}$$

Ring-Nr.	Projic.		Projizierter Hauptdurchm.	Querdurch- messer	Differenz	Procent. Abwei- chung %
	lichtnah mm	lichtfern mm				
1	—	—	2,73	2,66	0,07	2,6
2	1,935	1,955	3,89	3,82	0,07	1,8
3	2,37	2,39	4,76	4,71	0,05	1,0
4	2,745	2,755	5,50	5,46	0,04	0,9
5	3,085	3,085	6,17	6,13	0,04	0,6
6	3,385	3,405	6,79	6,70	0,09	1,3
7	3,675	3,655	7,33	7,23	0,10	1,4
8	3,935	3,915	7,85	7,75	0,10	1,3
9	4,195	4,165	8,36	8,22	0,14	1,7
10	4,405	4,395	8,80	8,67	0,13	1,5
11	4,615	4,585	9,20	9,09	0,11	1,2
12	4,815	4,785	9,60	9,52	0,08	0,8
13	5,015	4,995	10,01	9,90	0,11	1,1
14	5,215	5,185	10,40	10,28	0,12	1,1
15	5,395	5,355	10,75	10,64	0,11	1,0
16	5,575	5,525	11,10	10,98	0,12	1,1
17	5,745	5,695	11,44	11,32	0,12	1,0
18	5,905	5,87	11,775	11,66	0,115	1,0
19	6,065	6,035	12,10	11,98	0,12	1,0
20	6,225	6,195	12,42	12,28	0,14	1,1
21	6,375	6,345	12,72	12,59	0,13	1,0
22	6,525	6,495	13,02	12,90	0,12	0,9
23	6,665	6,635	13,30	13,20	0,10	0,8
24	6,815	6,78	13,595	13,50	0,095	0,7
25	6,955	6,92	13,875	13,75	0,125	0,9
26	7,105	7,065	14,17	14,05	0,12	0,8
27	7,235	7,20	14,435	14,35	0,085	0,6
28	7,365	7,32	14,685	14,63	0,055	0,4
29	7,485	7,435	14,92	14,87	0,05	0,3
30	7,605	7,555	15,16	15,10	0,04	0,3
31	7,725	7,685	15,41	15,36	0,05	0,3
32	7,855	7,815	15,67	15,60	0,07	0,4
33	7,975	7,94	15,915	15,84	0,075	0,5
34	8,095	8,05	16,145	16,07	0,075	0,5
35	8,205	8,175	16,38	16,32	0,06	0,4
36	8,315	8,295	16,61	16,55	0,06	0,4
37	8,435	8,405	16,84	16,78	0,06	0,4
38	8,55	8,52	17,07	17,01	0,06	0,3
39	8,665	8,63	17,295	17,23	0,065	0,4
40	8,775	8,74	17,515	17,46	0,05	0,3

Die bisherigen Ergebnisse führen noch zu einer wichtigen Folgerung. Die von früheren Beobachtern angestellten Ringmessungen, welche sich bei schief einfallendem Lichte

ausschliesslich auf die von uns sogenannten Querdurchmesser beziehen¹⁾), stimmen bekanntlich sämmtlich darin überein, dass die Durchmesser der hellen, resp. dunklen Ringe sich wie die Quadratwurzeln der ungraden, resp. graden Zahlen verhalten. Da wir es nur mit den dunklen Ringen zu thun haben, sprechen wir das auf sie bezügliche Resultat lieber so aus: Die Querdurchmesser der dunklen Ringe verhalten sich wie die Quadratwurzeln der natürlichen Zahlen. Weil nun, wie nachgewiesen, die Querdurchmesser gleich den projicirten Hauptdurchmessern sind, so gilt dasselbe Gesetz auch für die letzteren; und weil die projicirten Hauptdurchmesser in demselben Verhältniss zueinander stehen wie die Hauptdurchmesser selbst, so gilt es auch für diese. Also ist bewiesen:

Die Hauptdurchmesser der aufeinander folgenden dunklen Ringe verhalten sich wie die Quadratwurzeln der natürlichen Zahlen.

Es ist nicht überflüssig, dieses Gesetz noch direct an den beobachteten Zahlen zu bestätigen, namentlich für die Ringe von höherer Ordnungszahl, für welche die Querdurchmesser überhaupt nicht mehr beobachtet werden konnten. Natürlich genügt es, den Nachweis nur für die projicirten Durchmesser zu führen. Dabei scheint es zunächst am einfachsten, alle beobachteten projicirten Durchmesser durch den ersten zu dividiren: Die so erhaltene Zahlenreihe muss sich dann identisch erweisen mit der Zahlenreihe $1, \sqrt{2}, \sqrt{3}, \dots$ Dies Verfahren empfiehlt sich aber deswegen nicht, weil der Zahlwerth des ersten Durchmessers infolge der Verwaschenheit des ersten Ringes mit merklich grösserer Unsicherheit behaftet ist als die Werthe der Durchmesser späterer Ringe; diese Unsicherheit würde also der ganzen Zahlenreihe mitgetheilt werden. Man dividirt daher besser alle projicirten Durchmesser durch den n^{ten} , wo für n eine nicht zu kleine ganze Zahl zu nehmen ist; dann muss die so erhaltene

1) Man vgl. z. B. de la Provostaye und Desains Ann. d. Chim et de Phys. (3). 27. Auch Pogg. Ann. 76. p. 459. 1849.

Zahlenreihe übereinstimmen mit der Zahlenreihe $\frac{\sqrt{1}}{\sqrt{n}}, \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{n}}, \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{n}}, \dots$ Die beiden fraglichen Zahlenreihen sind in den Tabellen 30 und 31 für die Einfallswinkel $28\frac{3}{4}^\circ$ und $54\frac{3}{4}^\circ$ mitgetheilt. Die zweite Spalte der Tabelle 30 ist vermittelst der in Tabelle 26 enthaltenen Zahlen gebildet. p_n bedeutet den projicirten Hauptdurchmesser des n^{ten} Ringes.

Tabelle 30.

$$\vartheta = 28\frac{3}{4}^\circ$$

Ring-Nr.	$\frac{p_n}{p_{50}}$	$\frac{\sqrt{n}}{\sqrt{50}}$	Differenz	Ring-Nr.	$\frac{p_n}{p_{50}}$	$\frac{\sqrt{n}}{\sqrt{50}}$	Differenz
1	0,144	0,141	+0,003	50	1,000	1,000	+0,000
2	0,2025	0,200	-25	55	1,051	1,049	-2
3	0,247	0,245	-2	60	1,098	1,096	-2
5	0,3175	0,316	-15	65	1,143	1,140	-3
10	0,449	0,447	-2	70	1,187	1,183	-4
15	0,548	0,548	0	75	1,228	1,225	-3
20	0,632	0,632	0	80	1,269	1,265	-4
25	0,708	0,707	-1	85	1,309	1,304	-5
30	0,775	0,775	0	90	1,349	1,342	-7
35	0,837	0,837	0	95	1,383	1,378	-5
40	0,894	0,895	-1	100	1,419	1,414	-5
45	0,950	0,949	-1				

Um die entsprechende Tabelle für $\vartheta = 54\frac{3}{4}^\circ$ zu bilden, benutzen wir die in Tabelle 29 enthaltenen Werthe der projicirten Hauptdurchmesser und noch die in folgender Ergänzung zu Tabelle 29 mitgetheilten Werthe, welche bei derselben Beobachtungsreihe gewonnen wurden:

Ergänzung zu Tabelle 29.

$$\vartheta = 54\frac{3}{4}^\circ.$$

Ring-Nr.	Projicirter Hauptdurchmesser. mm	Ring-Nr.	Projicirter Hauptdurchmesser. mm
45	18,565	65	22,29
50	19,57	70	23,15
55	20,54	75	23,97
60	21,45		

Tabelle 31.

 $\vartheta = 54^{\circ}/_4$.

Ring-Nr.	$\frac{p_n}{p_{25}}$	$\frac{\sqrt{n}}{\sqrt{25}}$	Differenz	Ring-Nr.	$\frac{p_n}{p_{25}}$	$\frac{\sqrt{n}}{\sqrt{25}}$	Differenz
1	0,197	0,200	-0,003	35	1,181	1,183	-0,002
2	0,281	0,283	2	40	1,262	1,265	3
3	0,343	0,346	3	45	1,338	1,342	4
4	0,396	0,400	4	50	1,411	1,414	3
5	0,445	0,447	2	55	1,480	1,483	3
10	0,634	0,632	+ 2	60	1,546	1,549	3
15	0,775	0,775	0	65	1,607	1,612	5
20	0,895	0,894	1	70	1,669	1,673	4
25	1,000	1,000	0	75	1,728	1,732	4
30	1,093	1,095	- 2				

Für jeden der beiden Einfallswinkel stimmen die beiden fraglichen Zahlenreihen so gut überein, dass der auf p. 38 ausgesprochene Satz dadurch seine volle Bestätigung findet.

(Fortsetzung im nächsten Heft.)

II. Ueber Dampfspannung homologer Ester; von Otto Schumann.

Gelegentlich der von Prof. Lothar Meyer und mir ausgeführten Beobachtungen über die Transpiration homologer Ester habe ich letztere zu Tensionsbestimmungen benutzt. Die Ester sind sämmtlich aus der Fabrik von C. A. F. Kahlbaum in Berlin bezogen und durch das freundliche Entgegenkommen der Herren Dr. Bannow und Dr. Kraemer zum grössten Theil in einer allen Ansprüchen genügenden Qualität geliefert worden. Zur weiten Reinigung wurden dieselben zunächst auf ihre Neutralität geprüft und zu denjenigen, welche eine saure Reaction ergaben, eine höchst concentrirte Auflösung von kohlensaurem Kali zugesetzt und öfter durchgeschüttelt. Nach einigen Tagen war die saure Reaction verschwunden; die Ester wurden filtrirt und nun mit den anderen gleich behandelt. Nachdem die Ester 2—3 Tage unter häufigem Umschütteln mit vollkommen entwässertem kohlensauren Kali in Berührung gewesen, wurden sie filtrirt und mit entwässertem Kupfervitriol versetzt, mit welchem sie unter oft wiederholtem Schütteln 8—14 Tage

stehen blieben. Diese Behandlung mit entwässertem Kupfervitriol und nachheriges Filtriren wurde so oft wiederholt, bis der Vitriol vollkommen farblos blieb. Die so entwässerten Ester wurden dann mit Benutzung des Linnemann'schen Destilliraufsatzen¹⁾ mit Rücklaufrohr der fractionirten Destillation unterworfen. Durchschnittlich bedurfte es einer 5—6-maligen Fractionirung, um ein genügend reines Product zu erhalten. Die von Kahlbaum bezogenen Mengen betrugen entweder 300 oder 500 g. Im Durchschnitt erhielt ich davon etwa $\frac{1}{2}$ als nahezu constant siedendes Product.

Zur Bestimmung des Siedepunktes wurde von den erhaltenen reinen Fractionen stets noch erst etwa $\frac{1}{2}$ abdestillirt und der Rest dann in einem später noch näher zu beschreibenden Apparate mit Thermometer ganz im Dampf destillirt bei Drucken etwas über und unter 760 mm und durch Interpolation der Siedepunkt für 760 mm berechnet. Es ergaben sich folgende Zahlen:

E s t e r		Quantität reinen Esters in ccm.	Temperatur- Steigerung während des Uberganges	Siedepunkt bei 760 mm
Ameisensäure-	Methyl . . .	150	0,0	32,3
	Aethyl . . .	60	0,2	54,4
	Propyl . . .	150	0,3	81,0
	Isobutyl . . .	60	0,4	97,9
	Amyl . . .	150	0,2	123,3
Essigsäure-	Methyl . . .	60	0,5	57,5
	Aethyl . . .	200	0,2	77,1 (77,0)
	Propyl . . .	150	0,4	100,8 (101,9)
	Isobutyl . . .	150	0,2	116,3
Propionsäure-	Methyl . . .	80	0,5	79,9
	Aethyl . . .	150	0,6	98,3 (98,8)
	Propyl . . .	100	0,5	122,2 (122,4)
	Isobutyl . . .	60	0,3	136,8
	Amyl . . .	60	0,5	160,2
Normal Buttersäure-	Methyl . . .	150	0,5	102,3
	" " Aethyl . . .	70	0,5	119,9 (121,1)
	" " Propyl . . .	70	0,5	142,7 (143,4)
	" " Isobutyl . . .	200	0,7	156,9
	" " Amyl . . .	100	0,5	178,6

1) Linnemann, Lieb. Ann. 160. p. 195. 1869.

E s t e r		Quantität reinen Esters in cem.	Temperatur- Steigerung während des Ueberganges	Siedepunkt bei 760 mm
Isobuttersäure-	Methyl	100	0,2	92,3
	Aethyl	150	0,3	110,1
	Propyl	80	0,5	133,9
	Isobutyl	100	0,1	146,6
	Amyl	150	0,5	168,8
Valeriansäure-	Methyl	70	0,2	116,7
	Aethyl	70	0,2	134,3
	Propyl	70	0,5	155,9
	Isobutyl	200	0,4	168,7

In Parenthese habe ich neben meinen Siedepunktsbeobachtungen die von Linnemann¹⁾ gefundenen Werthe angegeben. Er findet fast durchgängig höhere Siedepunkte, als ich, was in der Reinigungsmethode seinen Grund haben könnte. Da er ein viel schärfer Wasser entziehendes Mittel, Phosphorpentoxyd, anwendet, so werden seine Ester vielleicht wasserfreier gewesen sein, als die meinigen. Ich habe aber trotzdem dies Mittel nicht angewendet, weil ich fand, dass dasselbe auch zersetzend auf die Ester einwirkt, da ein schon gut siedender Ester nach der Behandlung damit in weiteren Grenzen siedete als vorher. Es kann mithin auch der von Linnemann höher gefundene Siedepunkt eine Folge dieser zersetzenden Wirkung des Phosphorpentoxides gewesen sein.²⁾ Ich arbeite überdies mit so grossen, die Linnemann'schen weit übersteigenden Quantitäten, dass die darin möglicherweise noch enthaltenen Spuren von Wasser sicherlich mit den ersten Fractionen herüber gegangen sind, die jedesmal vollständig entfernt und zu weiteren Fractionirungen nicht mehr benutzt wurden. Ich gebe hier eine Zusammenstellung der Siedepunkte der normalen Fettsäureester mit Benutzung der von Linnemann für normale Butylester gefundenen Zahlen:

1) Linnemann, Lieb. Ann. 160. p. 195. 1869; 161. p. 30. 1870.

2) Später ist auch von Schoop, Dissertation über die Aenderung der Dampfdichten bei variablem Druck und variabler Temperatur, Tübingen 1880, p. 46. eine starke Bräunung des Esters bei Behandlung mit P_2O_5 beobachtet worden.

	Ameisens.	Essigs.	Propions.	Butters.			
Methyl	32,3 22,1	25,2 +3,1	57,5 19,6	23,4 +2,8	70,9 18,4	22,4 +4,0	102,3 17,6
Aethyl	54,4 26,6	22,7 -3,9	77,1 23,7	21,2 -2,5	98,3 23,9	21,8 -2,3	119,9 22,8
Propyl	81,0	19,8	100,8	21,4	122,2	20,5	142,7
Butyl	-	-	25,5	-2,1	23,8	-3,3	22,1
	-	-	124,3	21,7	146,0	18,8	164,8

Die einem Unterschiede des Molekulargewichtes von CH_2 entsprechenden Siedepunktsdifferenzen sind nicht unerheblich verschieden. Besonders auffallend ist, dass bald die Vergrösserung des Alkohols und bald die des Säureradicals einen grösseren Einfluss auf den Siedepunkt ausübt. Es hängt dies zusammen mit der schon von Linnemann nachgewiesenen Verschiedenheit der Siedepunkte isomerer Ester. Ihre Siedepunktsdifferenzen sind in vorstehender Tabelle in Cursivschrift angegeben und zeigen, dass in jeder Reihe der isomeren Ester die Siedepunkte von beiden Seiten gegen den Aethylester hin fallen, sodass unter allen Isomeren stets der Aethylester den niedrigsten Siedepunkt hat und der jedes andern ihm isomeren Esters um so höher liegt, je mehr er in seiner Zusammensetzung vom Aethylester abweicht. Die Differenz CH_2 bewirkt eine um so grössere Steigerung des Siedepunktes, je weiter durch sie die Zusammensetzung des Esters sich von der des Aethylesters entfernt.

Bei gleichem Kohlenstoffgehalt liegt also vom Aethylester ab der Siedepunkt um so höher, je grösser das Alkoholradical ist. Die Methylester haben dagegen ungefähr den gleichen Siedepunkt, wie die Propylester.

Die Ester der Isobuttersäure mit normalen Alkoholen zeigen für eine Zunahme des Alkoholradicals um CH_2 eine etwas grössere Siedepunktsdifferenz, als die der normalen Säure, sodass mit steigendem Kohlenstoffgehalte der Unterschied zwischen den Siedepunkten der isomeren Ester abnimmt:

	Methyl	Aethyl	Propyl	Isobutyl	Amyl				
Normale Buttersäure	102,3 10,0	17,6 —	119,9 9,8	22,8 —	142,7 8,8	(14,2) —	156,9 10,3	21,7 —	178,6 9,8
Isobuttersäure	92,3	17,8	110,1	23,8	133,9	(12,7)	146,6	23,2	168,8

Derselbe wächst aber wieder, wenn ein Isoalkoholradical eintritt, um dann ebenfalls mit steigendem Kohlenstoffgehalte wieder abzunehmen.

Der zur Bestimmung der Dampfspannungen bei veränderlichem Drucke benutzte Apparat ist in seinen wesentlichen Theilen schon von W. Städel und E. Hahn¹⁾ beschrieben worden. Ich beschränke mich daher hier auf die Angabe einiger Verbesserungen, welche dieser im hiesigen Laboratorium vielfach benutzte Apparat seither erfahren hat. Das als Regulator dienende, zum grössten Theile mit Quecksilber gefüllte Rohr *R* (Fig. 18, Taf. I)²⁾ ist nicht mehr durch einen Kautschukschlauch (a. a. O. Taf. I, Fig. 1, *A*) sondern durch zwei hahnartig ineinander geschliffene Messingkegel *A* und *B* (Fig. 18, Taf. I) mit den übrigen Theilen des Apparates verbunden. Von diesen ist *B* in das Brett *F* fest eingelegt. In den innern Kegel *A* ist das Messingrohr *b* eingeschraubt und in dieses das mit *R* durch einen dickwandigen kurzen Gummischlauch *G* verbundene Glasrohr *a* eingekittet. Dieses Rohr mündet in eine Bohrung des innern Kegels *A*, die sich etwa in der Mitte desselben nach aussen öffnet; an dieser Stelle ist innerhalb des äussern Hohlkegels *B* ein Hohrring *c* eingeschnitten, der mittelst einer seitlichen Bohrung die Verbindung mit dem Manometer *M* und den anderen Theilen des Apparates herstellt. Die beiden Kegel können mittelst einer Schraube *D* beliebig fest ineinander gepresst und durch eine Klemme *C* in jeder beliebigen Stellung festgestellt werden. Der Regulator ist auf einem Brette *E* befestigt, welches an den innern Kegel angeschaubt ist. Da es öfter vorkam, dass beim Wechseln von Unterdruck in Ueberdruck das in den Röhren *f* und *g* enthaltene Quecksilber herausgeschleudert wurde, so sind an beide Enden des Regulators Erweiterungen angesetzt worden. In diese hinein ragt dann hakenförmig nach oben umgebogen einerseits die in die äussere Luft, andererseits die in den innern Kegel führende Verbindungsrohre *hh*. So gelangt das etwa aus *f*

1) Städel u. Hahn, Lieb. Ann. 195. p. 218. Abbild. Taf. I. 1878.

2) Der auf Taf. I liegend gezeichnete Apparat sollte entsprechend der Schrift aufrecht stehen. Die Red.

und g ausgeworfene Quecksilber nur in die Ansätze HH , aus denen es bei dem nächsten Wenden wieder in den mittleren Quecksilberbehälter zurückgedrückt wird.

Der Unterdruck wurde durch eine Arzberger-Zulkowski'sche Luftpumpe erzeugt, zwischen welche und dem Apparat eine leere Sicherheitsfläche eingeschaltet war. Der Ueberdruck wurde hergestellt durch einen Kohlensäureentwicklungsapparat. Derselbe bestand aus einem mit verdünnter Salzsäure gefüllten Tropftrichter, der in eine mit Kalkspathstücken gefüllte Woulff'sche Flasche luftdicht eingesetzt war. Der zweite Hals der Flasche war mit dem obern Theile des Tropftrichters verbunden, aus dem noch ein zweiter, zum Eingiessen der Säure bestimmter, mit einem Hahne versehener Trichter ragte. Aus dem dritten Halse gingen zwei Röhren, eine zum Abführen der gebildeten Kohlensäure, der zweite diente zum Ablassen der Chlorkalziumlösung. Es lässt sich mit diesem Apparate eine sehr constante und gleichmässige Entwicklung erzielen.

Der Destillationsapparat (Taf. I, Fig. 14) selbst bestand aus einem kleinen Destillationskölbchen A und einer auf dieses mittelst eines Korkes aufgesetzten weiten Glasröhre B , deren oberes Ende durch ein seitliches Ansatzrohr e mit einem Rückflusskühler D verbunden war, der zum Druckregulator führte. In dem weiteren Rohre befand sich noch ein zweites engeres E , welches in das erstere lose eingesetzt war und auf einer Verjüngung des äussern aufstand. An der Stelle, an welcher sich das Ansatzrohr e am weiteren befand, war in das engere ein Loch F geblasen. Beide Röhren waren an ihrem oberen Ende luftdicht mit Kork und Kautschukschlauch verbunden. In das engere Rohr wurde nun das Thermometer G eingesetzt. Durch diese ganze Einrichtung wurde erreicht, dass das Thermometer vor Abkühlung sowohl durch die äussere Luft, als die zurückfließende kalte Flüssigkeit vollkommen geschützt war. Ausserdem befand sich das Thermometer ganz im Dampf, es brauchte also nicht die höchst unsichere Correction für den nicht erwärmten Quecksilberfaden angebracht zu werden. Damit auch der schwere Dampf der hoch siedenden Ester das Ther-

mometer ohne Condensation vollständig umspülen konnte, war der ganze Apparat zur Seite geneigt und in gleiche Richtung mit dem Kühler gebracht.

Für niedere Temperaturen wurde ein anderer Apparat angewendet, bestehend aus zwei Barometerröhren, die von einer weitern mit warmem und kaltem Wasser zu füllenden und mit einem Rührer versehenen Röhre umgeben waren. Beide Röhren sind in ganz gleichmässiger Weise gereinigt und mit Quecksilber gefüllt worden, dann umgedreht und unter Quecksilber geöffnet. In die eine der beiden Röhren liess ich dann etwas Ester aufsteigen und mass bei verschiedenen Temperaturen den Druckunterschied in beiden Röhren mittelst eines Kathetometers.

Für noch tiefere Temperaturen, bei denen ich mit Kältemischungen operiren musste, wendete ich ein oben ausgezogenes, zweimal rechtwinklig umgebogenes und am Ende wieder sich stark erweiterndes Barometerrohr an. Das Rohr wurde gut gereinigt und getrocknet in trockenes Quecksilber gestellt und durch ein am oberen Ende befindliches Ansatzstück mit der Hüfner'schen Quecksilberluftpumpe ausgepumpt und abgeschmolzen. Nach dem Einfüllen des Esters kühlte ich den umgebogenen erweiterten Theil mittelst Kältemischung ab und mass mit Berücksichtigung der Änderungen des Barometerstandes den Druckunterschied zwischen dem anfänglichen Stande des Quecksilbers und dem nach dem Einfüllen des Esters.

In der folgenden Tabelle sind die Resultate der Beobachtungen zusammengestellt. *E* bezeichnet die Spannung in mm Quecksilber von 0° C, *T* die Temperatur in C°. des Quecksilberthermometers.

Nr. 23. Ameisensäure-Methylester

<i>E</i>	<i>T</i>								
54	-23,9	192	0,0	437	18,4	730	31,0	1236	45,6
58	23,3	197	+0,4	474	20,2	837	34,7	1327	47,9
91	15,6	244	5,1	501	21,4	950	38,2	1414	49,8
143	6,5	289	8,9	548	23,6	1043	40,9		
169	2,3	352	13,1	592	25,7	1133	43,2		

Nr. 22. Ameisensäure - Aethylester.

E	T	E	T	E	T	E	T	E	T
40	- 9,5	256	26,2	477	41,5	814	56,4	1243	69,0
81	+ 1,2	291	29,6	541	44,9	961	61,2	1408	73,0
121	9,5	342	33,2	638	49,4	1124	65,9		
206	20,9	419	38,2	730	53,1				

Nr. 20. Ameisensäure - Propylester.

38	9,0	121	33,4	282	53,9	730	79,9	1192	95,3
41	11,9	148	37,8	312	56,7	796	82,5	1298	98,2
61	20,0	175	41,6	437	64,9	905	86,3	1412	101,1
78	24,7	201	45,1	580	72,9	1027	90,4		
101	29,2	240	49,5	652	76,2	1097	92,5		

Nr. 17. Ameisensäure - Isobutylester.

51	29,8	138	50,6	336	73,0	594	89,9	1067	109,0
64	33,5	169	55,3	392	77,2	654	93,1	1178	112,3
76	37,8	203	59,6	448	80,9	733	96,3	1279	115,1
88	40,4	236	63,5	491	83,9	863	102,1	1396	118,5
104	44,3	286	68,5	548	87,2	958	105,8		

Nr. 1. Ameisensäure - Amylester.

12	21,0	178	80,1	397	102,3	664	118,8	885	128,7
22	31,3	221	85,9	426	104,5	685	119,8	923	130,1
39	41,8	238	87,9	445	105,8	697	120,2	960	131,7
50	49,0	256	89,8	482	108,2	726	121,8	986	132,8
63	54,9	286	93,0	506	109,7	748	122,8	1025	134,1
102	66,0	318	95,8	523	110,9	764	123,5	1067	135,5
127	71,8	321	96,2	569	113,8	794	124,9	1105	136,9
140	74,0	350	98,7	589	114,9	818	125,9	1209	140,5
160	77,6	368	100,0	627	117,0	851	127,2		

Nr. 21. Essigsäure - Methylester.

27	- 9,5	183	21,7	364	37,4	562	48,7	946	63,3
57	0,0	204	24,2	407	40,2	630	51,8	1088	67,7
95	+ 8,8	280	31,2	465	43,6	730	56,2	1237	71,4
159	18,9	323	34,7	503	45,7	847	60,1	1404	75,4

Nr. 19. Essigsäure - Aethylester.

53	18,0	158	36,2	318	52,9	665	72,9	1117	89,2
73	20,1	177	38,9	371	56,7	729	75,7	1208	91,8
81	22,0	202	42,1	422	60,3	772	77,7	1292	94,0
123	30,6	233	45,2	545	67,3	849	80,2	1347	95,5
139	33,9	266	48,3	605	70,3	1051	87,2	1403	97,0

Nr. 16. Essigsäure - Propylester.

6	45,6	31	21,0	104	47,6	277	71,4	552	90,8
7	47,9	47	28,8	126	52,0	322	75,4	649	95,7
4	49,8	65	37,1	175	59,9	372	79,3	733	99,7
		74	39,8	215	64,7	436	83,8	851	104,6
		87	43,7	240	67,8	493	87,3	956	108,3

Nr. 2. Essigsäure - Isobutylester.

E	T	E	T	E	T	E	T	E	T
17	21,8	114	62,9	349	92,1	630	110,2	1036	127,2
33	36,8	125	64,8	406	96,6	737	115,1	1108	129,4
67	50,6	150	69,3	433	98,3	780	117,1	1167	131,5
78	54,2	196	75,9	477	101,2	842	119,9	1275	134,6
87	56,7	221	79,2	513	108,3	905	122,1	1313	135,9
102	60,2	275	85,3	570	106,6	975	125,0	1364	137,4

Nr. 18. Propionsäure - Methylester.

54	4,5	141	35,5	318	55,0	550	70,0	1052	89,9
58	17,1	161	38,5	377	59,4	633	74,3	1159	93,1
77	23,4	182	41,2	439	63,7	733	78,4	1275	96,3
82	24,9	216	45,6	496	67,1	824	82,0	1398	99,7
125	33,2	260	50,0						

Nr. 15. Propionsäure - Aethylester.

39	26,0	117	47,7	283	70,0	522	86,7	954	105,7
52	31,5	138	51,2	323	73,2	597	90,6	1066	109,6
66	35,4	158	54,7	361	76,2	668	94,2	1178	113,1
77	38,8	183	58,3	402	79,0	734	97,2	1250	115,3
89	41,9	207	61,8	461	83,0	812	100,5	1331	117,9
97	43,5	243	65,9						

Nr. 3. Propionsäure - Propylester.

57	52,9	149	74,2	327	95,5	676	118,2	1049	133,4
74	58,1	174	78,5	372	99,3	730	120,9	1131	136,2
85	61,3	202	82,2	411	102,3	792	123,5	1247	140,1
98	64,7	231	86,0	460	105,7	858	126,4	1357	143,3
114	67,7	262	89,0	529	110,1	935	129,3	1401	144,9
129	70,7	294	92,1	588	113,5				

Nr. 6. Propionsäure - Isobutylester.

52	65,8	170	90,7	383	113,9	732	135,3	1159	152,5
60	68,2	198	94,4	441	118,0	810	139,0	1255	155,7
70	71,8	229	98,7	589	128,0	900	142,9	1341	158,2
96	76,8	271	103,6	656	131,5	1059	149,0	1401	160,0
109	80,0	317	108,2						

Nr. 8. Propionsäure - Amylester.

4	21,8	72	89,3	158	109,6	399	137,5	819	163,2
6	36,8	85	93,3	184	113,9	456	142,4	1062	173,2
12	50,4	89	93,7	219	119,2	512	146,3	1208	178,4
29	69,5	96	96,5	262	124,8	582	150,5	1310	181,6
47	79,2	106	99,1	301	128,8	648	154,5		
60	85,2	128	103,8	344	133,0	732	158,9		

Nr. 13. Buttersäure - Methylester.

81,6	43,0	258	70,3	423	84,2	732	100,8	1140	116,1
105	47,3	281	73,0	467	87,3	743	101,6	1256	119,7
127	52,1	327	77,0	509	89,6	807	104,4	1350	122,8
141	55,4	347	78,4	543	91,7	913	108,5	1390	123,4
192	63,0	376	81,0	590	94,2	944	109,6		
225	66,9	398	82,3	673	98,3	1044	113,1		

Nr. 4. Buttersäure-Aethylester.

T	E	T	E	T	E	T	E	T	E	T
127,2	39	42,0	99	62,4	234	88,8	485	105,2	894	125,4
129,4	46	45,3	125	67,6	267	87,2	540	108,8	961	127,9
131,5	50	46,4	161	73,7	290	89,8	612	112,4	1098	132,8
134,6	59	49,8	173	75,4	316	92,1	676	115,5	1202	136,2
135,9	69	53,3	193	78,2	346	96,1	729	118,2	1361	140,9
137,4	82	58,0	216	81,2	430	101,3	806	121,7	1406	142,8

Nr. 9. Buttersäure-Propylester.

89,9	34	57,0	144	91,5	363	117,8	577	133,1	1086	156,1
93,1	51	66,0	180	97,9	414	122,2	643	136,6	1185	159,6
96,3	61	71,0	205	101,9	464	125,7	729	141,0	1208	160,2
99,7	75	76,1	243	106,9	514	129,1	827	145,7		
	89	79,9	299	112,4	524	129,6	909	149,3		
	115	85,4	330	115,2	585	130,4	996	152,8		

Nr. 7. Buttersäure-Isobutylester.

105,7	46	74,3	150	105,4	435	137,6	730	155,5	1172	173,5
109,6	65	83,6	238	117,3	492	141,3	842	160,7	1222	175,4
113,1	90	92,6	284	123,8	556	145,9	931	164,7	1292	177,4
115,3	116	98,2	356	130,5	626	149,8	1058	169,7		
117,9										

Nr. 12. Buttersäure-Amylester.

47	92,6	117	117,0	317	147,8	562	167,2	1033	190,9
57	97,5	142	128,2	357	151,4	617	170,4	1216	198,1
65	102,0	202	133,2	390	154,5	732	177,0	1394	204,3
78	107,2	241	138,7	447	159,2	820	181,7		
95	111,9	277	143,4	499	163,0	924	186,5		

Nr. 24. Isobuttersäure-Methylester.

144,9	48	23,0	130	44,6	306	65,6	592	84,4	1137	105,9
56	26,0	150	47,5	348	69,3	658	87,6	1242	108,7	
75	32,3	172	51,1	387	72,3	734	91,0	1316	111,1	
94	37,5	221	57,3	445	76,1	946	99,7	1370	112,7	
113	41,6	264	61,9	520	80,6	1035	102,5			

Nr. 25. Isobuttersäure-Aethylester.

160,0	34	30,1	172	67,2	366	87,2	732	108,7	1180	126,0
61	43,8	209	72,1	412	90,8	823	112,9	1277	128,8	
76	48,2	243	76,3	474	95,2	923	116,9	1374	131,6	
121	58,9	284	80,3	542	99,1	1015	120,3			
148	68,6	322	83,5	628	103,7	1098	123,1			

Nr. 26. Isobuttersäure-Propylester.

173,2	32	49,5	114	77,6	326	106,0	633	127,5	1243	151,3
181,6	43	56,1	134	81,9	369	110,0	731	132,4	1335	154,3
54	61,0	164	86,8	427	114,6	832	136,8			
70	66,0	188	90,3	485	118,8	1020	144,6			
83	70,2	233	96,5	560	123,4	1142	148,9			

Nr. 27. Isobuttersäure-Isobutylester.

116,1	48	65,3	100	85,8	214	105,8	441	128,0	928	154,3
119,7	50	69,1	122	90,6	243	109,4	572	136,4	1067	159,8
122,3	60	74,7	140	94,0	315	117,3	662	141,6	1217	165,0
123,4	70	77,3	161	97,8	347	120,3	730	144,7	1310	168,1
	82	81,2	178	100,4	398	124,8	843	150,7		

Nr. 28. Isobuttersäure - Amylester.

E	T	E	T	E	T	E	T	E	T
43	82,9	106	107,0	213	126,8	416	147,6	838	172,8
54	90,0	128	112,8	252	131,5	492	153,9	953	178,1
66	94,0	154	117,1	280	134,9	551	157,6	1085	183,2
81	100,0	187	122,4	370	143,7	730	167,5	1312	192,1

Nr. 5. Valeriansäure - Methylester.

50	45,4	116	63,0	275	86,0	594	108,9	1146	131,5
58	48,5	137	67,8	309	89,3	650	111,2	1227	133,9
67	51,9	187	75,3	352	92,7	781	115,4	1286	135,7
79	54,6	207	78,0	382	94,9	757	116,4	1366	138,0
91	58,1	230	81,2	453	100,0	860	121,3		
103	60,7	251	83,6	496	102,6	1063	128,7		

Nr. 10. Valeriansäure - Aethylester.

31	55,1	107	76,2	300	104,1	574	124,4	1056	146,3
45	60,2	130	81,4	355	108,8	646	128,6	1166	150,4
60	64,2	162	87,2	399	112,6	729	132,7	1246	152,8
73	68,1	206	93,2	455	116,9	875	139,4	1321	155,1
89	72,0	250	98,6	508	120,5	975	143,2	1407	157,5

Nr. 11. Valeriansäure - Propylester.

43	77,2	143	103,8	346	129,1	612	148,0	1155	172,1
62	88,0	175	108,5	397	133,4	658	150,7	1165	172,8
73	87,0	215	114,5	449	137,4	728	154,5	1349	179,1
81	89,5	259	120,2	504	141,4	949	164,2		
95	92,7	299	124,4	555	144,6	1052	168,2		

Nr. 14. Valeriansäure - Isobutylester.

41	80,5	119	109,4	269	133,4	543	156,7	982	178,8
55	89,4	144	114,7	303	137,0	599	160,1	1053	181,6
67	94,6	159	117,9	342	140,7	668	164,0	1093	183,2
74	96,9	176	120,6	386	144,8	734	167,5	1185	186,8
84	100,1	199	123,9	435	148,8	858	173,6	1292	190,9
99	104,6	231	128,9	491	152,9	905	175,4		

Schon p. 43 wurde gezeigt, dass die Kopp'sche Siedepunktsregelmässigkeit für homologe Ester beim Drucke einer Atmosphäre nicht genau zutrifft. Ganz dieselben Verhältnisse ergeben sich auch für andere correspondirende Temperaturen. Die beiden folgenden Tabellen geben dieselben für einen Druck von 130 und 20 cm. Die Zahlen sind durch curvische Interpolation gefunden.

	<i>T</i>
	172,8
	178,1
	183,2
	192,1

131,5
133,9
135,7
138,0

146,3
150,4
152,8
155,1
157,5

172,1
172,8
179,1

178,8
181,6
183,2
186,8
190,9

Siede-
e einer
erhält-
Tem-
eselben
durch

Tabelle für T_{130} .

	Ameisensäure	Essigsäure	Propionsäure	Buttersäure	Isobuttersäure	Valeriansäure
Methyl	47,1	73,0	97,0	120,9	110,6	25,4
	- 25,9	- 24,0	- 29,9	- 10,3	- 10,3	136,0
	33,1	- 21,3	- 2,7	19,9	18,7	- 6,7
Aethyl	70,2	94,3	32,6	116,9	- 4,0	18,6
	- 24,1	- 22,6	- 23,8	139,1	- 9,8	154,6
	38,1	+ 4,9	24,9	24,8	129,3	25,3
Propyl	98,3	20,9	119,2	+ 2,3	+ 2,6	- 7,4
	- 17,5	- 3,4	- 6,3	22,6	24,6	28,6
	115,8	19,5	135,5	21,4	165,7	- 177,2
Isobutyl	37,9	+ 8,5	-	-	- 10,5	- 9,4
	-	-	-	-	- 10,2	- 19,9
Amyl	149,7	-	-	-	- 167,8	191,1
	-	-	-	-	- 10,2	- 23,3
	-	-	-	-	- 201,0	+ 0,3
	-	-	-	-	- 9,6	191,4

Tabelle für t_{20}

Amicäsure		Eisigüre		Propionsäure		Buttersäure		Isobuttersäure		Valeriansäure	
Methyl	0,7	22,9	23,5	20,3	43,7	20,3	63,9	- 8,9	55,0	23,3	77,2
	— 3,4	19,6	17,9	- 2,3	17,0	- 3,2	15,3	— 16,1	- 6,1	16,1	
Aethyl	20,1	21,9	41,4	19,3	60,7	18,5	79,2	- 8,1	71,1	21,2	92,3
	+ 3,6	24,9	21,7	+ 2,4	31,8	+ 3,8	32,0	— 30,9	- 0,3	20,3	
Propyl	45,0	18,1	63,1	18,0	82,0	19,2	101,2	- 9,2	92,0	30,6	112,6
	- 3,7	14,4	— 3,7	13,6	- 5,4	13,0	- 6,2	— 11,8	+ 1,2	11,6	
Isobutyl	59,4	17,3	76,6	18,4	95,0	18,0	113,0	- 9,2	103,8	30,4	124,2
	+ 6,6	28,8	— 6,6	— 6,6	21,0	+ 3,9	19,6	— 20,5	+ 0,1		
Amyl	63,2				116,9	15,7	132,6	- 8,3	124,3		

Eine mit der Erfahrung besser übereinstimmende Verallgemeinerung des Kopp'schen Gesetzes ist von Winkelmann¹⁾ gegeben worden. Entspricht T dem Druck P und t dem Drucke p , so ist nach Kopp für homologe Substanzen:

$$T_2 - T_1 = T_3 - T_2 = \dots = T_n - T_{n-1} = A$$

$$t_2 - t_1 = t_3 - t_2 = \dots = t_n - t_{n-1} = a.$$

Daraus entsteht durch Verbindung beider Gleichungen:

$$(T_n - t_n) - (T_1 - t_1) = (n-1)(A-a).$$

Durch Subtraction der beiden obigen Tabellen erhält man die Werthe von $T - t$, deren Differenzen das $A - a$ angeben. Dieselben sind in der folgenden Tabelle enthalten:

Tabelle für $T_{130} - t_{20}$.

	Ameisen- säure	Essig- säure.	Propion- säure	Butter- säure	Isobutter- säure	Valerian- säure
Methyl . .	46,4 3,7 + 0,6	3,1 3,4 - 0,4	49,5 3,9 - 2,9	53,9 2,9 - 0,8	3,7 2,9	57,0 2,9
Aethyl . .	50,1 3,2 + 0,4	2,8 3,2 - 0,1	52,9 3,5 - 3,1	56,2 3,5 - 0,2	3,7 2,6	59,9 3,6
Propyl . .	53,3 3,1 + 0,3	2,8 2,8 - 0,8	56,1 2,2 - 0,8	59,7 2,2 - 0,6	2,8 2,5	62,5 2,5
Isobutyl . .	56,4 4,1 + 1,6	2,5 2,4 - 0,7	58,9 2,4 - 0,7	61,9 2,4 - 0,7	3,1 2,4	65,0 3,1
Amyl . . .	60,5			64,3 4,1	68,4 67,1	61,2 3,1

Die Zahlen zeigen eine sehr genäherte Uebereinstimmung. Die grösste Abweichung vom Mittel beträgt für normale homologe Ester $\pm 0,5^{\circ}$. Wie man aber leicht aus den Differenzen ersieht, gilt dies Gesetz mit solcher Näherung nur für chemisch homologe Ester, denn beim Uebergange von den normalen zu den Isoverbindungen entsteht ein anderes $A - a$. Nimmt man aus den obigen Differenzen die Mittel, so erhält man für homologe normale Ester $A - a = 3,2$. Tritt statt der normalen Säure eine ihr isomere Isosäure in den Ester ein, so fällt $A - a$ auf 1,3. Bei der Vertauschung von Propyl und Isobutyl wird $A - a = 2,2$. Es folgt daraus für die Umwandlung von Butyl in Isobutyl $A - a = 3,2 - 2,2 = 1,0$. Es hat mithin die Umwandlung der Säure in die Isoverbindung grössern Einfluss als die Umwandlung des Alkohols. Die Differenz der Isoverbindungen unter-

1) Winkelmann, Wied. Ann. 1. p. 480. 1877. Lieb. Ann. 204. p. 251. 1880.

einander gibt wie bei den normalen Estern im Mittel 3,2. Die geringe Abweichung der verschiedenen Differenzen spricht für die Richtigkeit des Kopp-Winkelmann'schen Gesetzes. Wäre diese eine absolute, so würde sich für isomere Ester $A - a = 0$ ergeben. Dies ist aber, wie die obigen Zahlen zeigen, nicht der Fall. Man sieht in ihnen einen regelmässigen Uebergang von plus in minus, und als Mittel ergibt sich 0,6°. Es darf mithin dem Kopp-Winkelmann'schen Gesetze nur eine sehr angenäherte Gültigkeit zugesprochen werden.

Eine bessere Uebersicht über die Abhängigkeit der Tension von der Temperatur erhält man durch eine graphische Darstellung, indem man die Temperaturen als Abscissen und die zugehörigen Tensionen als Ordinaten aufträgt. Wäre $A - a = 0$, also die Dalton'sche Regel gültig, so würde die parallel der Abscissenaxe gemessene Entfernung zweier Curven stets gleich sein. Dass $A - a > 0$ zeigt sich darin, dass diese Entfernung um so grösser ist, je weiter von der Abscissenaxe sie gemessen wird. Je weiter wir in der Reihe der Homologen aufwärts gehen, also je grösser das Moleculargewicht ist, desto langsamer steigt die Curve mit steigender Temperatur. Je kleiner die in der vorstehenden Tabelle aufgeführten Werthe von $T - t$, desto steiler steigt die Curve, sodass die Reciproken dieser Zahlen ein unmittelbares Maass für die Steilheit der Curven liefern. Dieselben zeigen, dass auch bei gleichem Moleculargewichte, also bei isomeren Estern, ziemlich grosse Unterschiede in der Steilheit der Curve vorkommen.¹⁾ Das Maximum der Steilheit liegt bei den Estern der Essigsäure, von welchen ab sie nach beiden Seiten hin abnimmt.

Um weitere, möglicherweise genauere Beziehungen zwischen dem Verlaufe der einzelnen Curven zu finden, habe ich versucht, Curvengleichungen aufzustellen, um deren Constanten vergleichen zu können. Ich benutzte zunächst die von Biot gegebene und von Regnault²⁾ benutzte Formel

1) Zu dem gleichen Resultate gelangt auch Dittmar, Liebig's Ann. Suppl. 6. p. 313. 1868.

2) Regnault, Mém. de l'Acad. 21. 593. 1847. 26. 361. 1862.

$\log E = a + b \alpha^t = y$. Die Constanten ergeben sich hier aus drei in gleichen Temperaturabständen genommenen Druckwerthen. Es folgt:

$$\alpha = \sqrt[t_2 - t_1]{\frac{y_2 - y_1}{y_2 - y_1}}, \quad b = \frac{y_2 - y_1}{\frac{y_2 - y_1}{y_2 - y_1} - 1} \cdot \frac{1}{\alpha^{t_1}}$$

und:

$$a = y_1 - \frac{y_2 - y_1}{\frac{y_2 - y_1}{y_2 - y_1} - 1}$$

Die Constanten α und a sind dieselben, wie Regnault sie angiebt, b unterscheidet sich durch den Factor $\frac{1}{\alpha^{t_1}}$, der bei Regnault fortgelassen ist, weil er $t_1 = 0$ setzt. Seine Constanten b sind mithin nicht direct vergleichbar, sondern sind erst mit diesem Factor zu multipliciren. Es ist mir jedoch nur bei wenigen Estern gelungen, nach dieser Formel solche Constanten zu bestimmen, welche die Tensionscurven der Ester mit genügender Genauigkeit auszudrücken im Stande sind. Es ist dies aus folgendem Beispiele für propionsaures Isobutyl zu sehen. Die erste bis dritte Columne gibt die zur Berechnung benutzten, gleich weit voneinander entfernten Temperaturen. Die nächsten drei geben die daraus folgenden Constanten a , b und α . Die siebente Columne gibt eine beliebige Temperatur, für welche der in der achten enthaltene, ihr entsprechende Druck aus den Constanten a , b und α berechnet ist. Die letzte Columne gibt die für dieselbe Temperatur beobachteten Druckwerthe in cm:

t_1	t_2	t_3	a	b	α	t	p_t ber. beob.
66	111,8	159,6	3,4132	-4,5717	0,9920	90°	13,9 16,5
70	114,8	159,6	3,5356	-4,5663	0,9924	90°	15,9 16,5
75	117,3	159,6	3,3310	-4,4285	0,9925	100°	21,9 23,9
80	119,8	159,6	3,6906	-4,5150	0,9934	100° 140°	23,3 23,9 81,3 83,0

Man sieht aus diesen Zahlen, dass der untere Theil der Curve einer Gleichung mit ganz anderen Constanten gehorcht, als der obere; außerdem sind die Unterschiede zwischen den berechneten und den beobachteten Werthen so gross, dass man sie nicht einmal als angenäherte bezeichnen darf. Noch auffallender zeigt dies das propionsaure Amyl:

t_1	t_2	t_3	a	b	α	t	P_t ber. beob.
21,8	101,4	181,0	0,2518	+0,2786	1,0106	50 150 110 150	5,3 39,7 16,2 48,3 5,2 58,0 15,9 58,0
90	135,5	181,0	4,0152	-5,2652	0,9948		

Die Biot'sche Interpolationsformel mit nur drei Constanten ist mithin unfähig, die Tensionscurven aller Ester auszudrücken. Bei einigen Estern ist es mir jedoch gelungen, mit hinreichender Genauigkeit die Constanten zu bestimmen. Die erhaltenen Zahlen sind folgende:

Ester	a	b	α
Ameisensaures Methyl	4,28076	-2,9920	0,9932
" Propyl	4,36878	-3,7890	0,9936
Essigsauers Aethyl	3,9018	-3,4906	0,9929
Propionsauers Methyl	3,7785	-3,4258	0,9926
" Aethyl	3,7404	-3,7670	0,9928
Essigsauers Isobutyl	3,8873	-4,2128	0,9936
Propionsauers Propyl	3,6936	-4,2494	0,99305

Die Constanten a und b nehmen mit dem Moleculargewicht ab, a scheint von ihm unabhängig zu sein, dagegen fällt es mit a , wenn bei isomeren Estern die Säure an Moleculargewicht zunimmt, b wächst in diesem Falle. Diese Änderung gibt uns aber noch kein Bild von dem wirklichen Verlauf der Curven. Es lässt sich jedoch aus den obigen Constanten der Curven die Richtung derselben für verschiedene Druckwerthe berechnen. Es ist dies möglich durch Berechnung der Tangenten. Man findet die Tangenten durch Differentiation der Curvengleichung zu $E \cdot b \cdot a^4 \cdot \log_N \alpha \cdot \log_N 10$. Nach dieser Formel ergeben sich folgende Werthe für die Tangenten:

Tangenten für	$E=20\text{ cm}$	$E=130\text{ cm}$	$E_{130} - E_{20}$	Differenz
Ameisensaures Methyl . . .	0,9371	4,436	3,499	
" Propyl . . .	0,8364	3,867	3,031	0,468
Essigsauers Aethyl	0,8496	3,796	2,947	0,084
Propionsauers Methyl	0,8476	3,707	2,860	0,087
" Aethyl . . .	0,8056	3,496	2,690	0,170
Essigsauers Isobutyl	0,7608	3,390	2,629	0,158
Propionsauers Propyl	0,7705	3,302	2,532	0,098

Man sieht aus diesen Zahlen, dass die Tangenten mit steigendem Molekulargewicht für gleiche Drucke abnehmen, sowohl bei niederem als bei höherem Druck, d. h. die Curven werden flacher. Für die isomeren Ester erscheinen die Tangenten nicht gleich untereinander. Es ist mithin für sie das Dalton'sche Gesetz ungültig, ebenso das $A-a$ Winkelmann's nicht gleich Null. Die Column $E_{130}-E_{20}$ gibt den Zuwachs der Tangenten jeder einzelnen Curve; die letzte Column den Unterschied dieser Zuwächse zwischen zwei aufeinander folgenden Curven homologer Ester gleicher Säuren. Es folgt aus den Zahlen, dass die Grösse der Richtungsänderung ebenfalls mit dem Molekulargewichte abnimmt, und zwar für ein constantes Steigen des Molekulargewichtes nicht um eine constante Grösse, ebenso auch nicht proportional demselben, da dies vorausgesetzt aus der ersten Differenz 0,468 für die beiden folgenden die Zahlen 0,157 und 0,137 sich ergeben müssten. Es findet vielmehr eine stärkere Abnahme statt, als dies aus dem Molekulargewicht allein sich ergeben würde. Für die isomeren homologen Ester scheinen die Differenzen constant zu sein. Die grössere Verflachung findet für sie mit steigender Säure statt. Es wirkt also eine Vergrösserung des Molekulargewichtes der Säure, bei gleichzeitiger Erniedrigung des Alkohols um dieselbe Grösse, in der gleichen Richtung, wie eine Vergrösserung des Molekulargewichtes der ganzen Verbindung. Die Curven der Isoverbindungen erscheinen übereinstimmend mit Tab. $T_{130}-t_{20}$ p. 52 steiler als die der ihnen isomeren normalen Ester.

Da aus allen bis jetzt gebrachten Zahlen hervorgeht, dass die Säuren einen grösseren Einfluss auf den Verlauf der Tensionscurven der Ester haben als die Alkohole, muss es von Interesse sein, auch diese selbst in ihren Verhältnissen zu einander zu untersuchen. Ich benutze dazu die von Landolt¹⁾ ausgeführten Beobachtungen. Für die von ihm nicht in die Untersuchung mit eingeschlossene Isobuttersäure habe ich die Tensionen bestimmt und erhielt folgende Zahlen:

1) Landolt, Lieb. Ann. 4. Suppl. 192. 1877.

Isobuttersäure.

<i>E</i>	<i>T</i>								
56	83,1	139	104,6	334	127,7	625	145,6	1157	165,1
63	86,3	171	109,6	386	131,6	733	150,9	1267	168,1
76	90,4	199	113,7	445	135,6	820	154,4	1416	171,9
95	95,8	235	117,9	511	139,5	984	158,6		
108	98,7	282	123,1	568	142,6	1043	161,9		

Aus den Beobachtungen ergeben sich nun folgende Werthe:

	$T_{130} - t_{20}$	tg für $E = 20$	tg für $E = 130$	tg $E_{130} - E_{20}$
Ameisensäure . . .	—	0,7821	—	—
Essigsäure	57,3	0,7176	3,850	3,133
Propionsäure	55,8	0,7192	4,159	3,440
Buttersäure	59,7	0,6413	3,993	3,352
Isobuttersäure . . .	55,1	—	—	—
Valeriansäure . . .	69,9	0,6099	3,843	3,233

Im allgemeinen gelten, wie aus diesen Zahlen hervorgeht, dieselben Regeln wie bei den Estern. Die Curve der Isoverbindung ist steiler als die der isomeren normalen Verbindung. Die Steilheit nimmt zu mit dem Molekulargewicht. Eine Ausnahmestellung nimmt jedoch wiederum die Essigsäure ein, hier aber in einem viel stärkeren Maasse als bei den Estern. Eigenthümlicherweise jedoch ist die Curve der Essigsäure nach der entgegengesetzten Richtung abweichend, wie die der Essigsäureester von ihren Isomeren; während sie bei letzteren ein Maximum der Steilheit unter den Isomeren bewirkte, wird hier ihre Steilheit sogar kleiner als die der Propionsäure und Isobuttersäure. Die Tangenten der Tensioncurve der Essigsäure ergeben dieselbe Unregelmässigkeit. Für $E = 20$ ist die Tangente sehr nahe der der Propionsäurecurve, für $E = 130$ ist dieselbe schon unter die der Buttersäure gesunken, und die Gesammtrichtungsänderung ergibt sich für sie sogar als die kleinste. Sämmtliche Curven zeigen sich flacher als die Tensioncurven der ihnen isomeren Ester.

Eine andere Gleichung als Ausdruck für die Beziehungen zwischen Druck und Temperatur des gesättigten Dampfes

ist vor kurzem von Winkelmann¹⁾ gegeben worden. Er drückt diese Beziehung durch folgende Formel aus:

$$t_n = (a + b)n^{\frac{d_n}{d}} - a,$$

wo a und b von der Natur des Stoffes abhängige Constanten darstellen, und A eine allen Stoffen gemeinsame Constante 0,13507 ist. Die Constanten a und b definiren sich aus der Formel durch Einsetzen der Werthe 0 und 1 für n . Im ersten Falle wird $t = -a$, im zweiten $t = b$. Es ist mithin b der Siedepunkt der Flüssigkeit bei der gewählten Druckeinheit und $-a$ derjenige bei einem Druck gleich Null. Letzterer liesse sich also wohl als der absolute Nullpunkt des Esterdampfes bezeichnen. Da nun aus den von Winkelmann berechneten Dichten der gesättigten Dämpfe hervorgeht, dass dieselben bei geringen unter $\frac{1}{2}$ Atmosphäre bleibenden Druckwerthen gleich der normalen sind, so ist es möglich, auch ohne Kenntniss der Dichte die absoluten Nullpunkte der Ester zu berechnen. Ich stelle die erhaltenen Zahlen in folgender Tabelle zusammen:

Tabelle für $t_0 = a$.

	Ameisens.	Essigs.	Propions.	Butters.
Methyl	158,4	12,9	145,5	8,8
	8,9	-4,0	9,8	+2,8
Aethyl	149,5	13,8	135,7	7,0
	13,8	0,0	9,4	+2,8
Propyl	135,7	8,8	126,9	11,6
			9,2	108,7
			117,7	8,0

Die Zahlen sind die Mittelwerthe der aus allen beobachteten kleinen Druckwerthen berechneten a . Auch in dieser Tabelle ist dieselbe Gesetzmässigkeit der Differenzen, wie sie die Siedepunktstabelle p. 43 angibt, unverkennbar. Wenn sie hier auch nicht so klar hervortritt, so liegt das an der geringern Genauigkeit der Zahlen. Bei der Berechnung derselben wird ein Temperaturfehler durch die Division mit dem echten Bruch $n^4 - 1$ etwa verfünfacht. Da ausserdem die Bestimmung der Temperatur bei niederen Drucken viel unsicherer ist als bei hohen, auch $\frac{d_n}{d}$ nicht genau gleich Eins zu setzen ist, so kann schon trotz guter Beobachtung ein

1) Winkelmann, Wied. Ann. 9. p. 208 und 358. 1880.

Fehler von einigen Graden entstehen. Die Abweichung vom Mittel übersteigt jedoch, wie aus den Berechnungen hervorgeht, bei keinem Ester 3° , und die Mittel selbst sind sicher mit weit grösserer Annäherung richtig. Zur Beurtheilung dieser Verhältnisse führe ich als Beispiel die Berechnung für den Ameisensäure-Methylester hier an:

<i>E</i>	<i>t</i>	α	<i>E</i>	<i>t</i>	α
54	-23,9	-156,6	192	0,0	-158,1
58	-23,3	-158,9	197	+0,4	-158,1
91	-15,6	-159,9	244	+5,1	-158,8
143	-6,5	-159,8	289	+8,9	-158,9
169	-2,3	-155,9			Mittel: -158,4

In ähnlicher Weise gestalten sich die Zahlen auch für die übrigen Ester; wenn auch bei einigen die Abweichungen etwas grösser werden, so findet doch stets ein Wechsel des Vorzeichens für sie statt, sodass hierdurch die Gültigkeit der Winkelmann'schen Formel für niedere Drucke auch für meine Esterbeobachtungen bewiesen ist.

Um nun zu untersuchen, ob diese Uebereinstimmung auch bei hohen Temperaturen und Drucken stattfindet, habe ich die Dichte des gesättigten Esterdampfes berechnet durch Extrapolation der von Schoop¹⁾ bestimmten Dichten des ungesättigten Esterdampfes. Wenn auch diese Dichten durchweg etwas zu klein ausgefallen sind, so halte ich dennoch die relativen Werthe derselben für angenähert richtig, sodass sie zur Berechnung von $\frac{d_n}{d}$ wohl geeignet sein dürften. Aus ihnen und den obigen Werthen für α sind dann die in der vierten Columnne der folgenden Tabelle enthaltenen Temperaturen berechnet:

	$\frac{d_n}{d}$	<i>E</i>	<i>t</i> beob.	<i>t</i> berechn.
Ameisensaures Methyl	1,0935	810	34,0	34,0
" Aethyl	1,0229	368	35,0	34,9
" "	1,0806	571	46,3	46,4
" "	1,0456	1116	65,7	65,8
Essigsensaures Methyl	1,0291	328	34,8	35,1
" "	1,0480	523	46,6	46,6

1) l. e.

	$\frac{d_n}{d}$	E	t beob.	t berechn.
Propriensaures Methyl	1,0357	461	64,9	65,2
Essigsaurer Aethyl	1,0100	151	35,0	35,1
" "	1,0387	503	65,1	65,1
" "	1,0529	826	79,6	79,6
Ameisensaures Propyl	1,0338	444	65,3	65,3
" "	1,0345	738	80,15	80,1

Man sieht eine Uebereinstimmung der beobachteten und berechneten Werthe der Temperatur, wie sie nicht besser erwartet werden kann. Man kann somit die von Winkelmann aufgestellte Formel als eine mit meinen Beobachtungen vollständig übereinstimmende bezeichnen.

Das Gesetz lässt sich in einer allgemeinern Form, als der von Winkelmann angegebenen, auch folgendermassen aussprechen: „Die absoluten Temperaturen der gesättigten Dämpfe verhalten sich wie die mit $A \cdot \frac{d_n}{d}$ potenzirten, ihnen entsprechenden Drucke,“ oder in Form einer Gleichung:

$$p^{\frac{A}{d}} = RT,$$

wo R eine nur von der Natur des Stoffes abhängige Constante ist. Die Gleichung erscheint so in derselben Gestalt, wie die für Gase gültige:

$$pv = RT.$$

Die Constante R erscheint in beiden Gleichungen von derselben Dimension. Sie ist in beiden der reciproke Werth einer absoluten Temperatur.

Nachdem so die Uebereinstimmung des Winkelmann'schen Gesetzes mit meinen Beobachtungen bestätigt wurde, wird es auch erlaubt sein, aus den Constanten a weitere Folgerungen über den Verlauf der Curven zu ziehen. Es ist schon früher nachgewiesen worden, dass die Entfernung der Curven längs der Abscissenaxe für homologe Ester mit fallendem Drucke abnimmt. Die Minima dieser Entfernung sind nun in der Tabelle $t_0 = a$, p. 58, durch die in derselben enthaltenen Differenzen angegeben. Bildet man nach

dem von Winkelmann modifirten Kopp'schen Gesetze die Differenzen $A - a$, so zeigen sich dieselben in Tabelle $T_{130} - t_{20}$, p. 52, also zwischen den Druckwerthen $p = 130 \text{ cm}$ und $p = 20 \text{ cm}$, als nahezu gleich. Bildet man jedoch die Differenzen zwischen den Drucken $p = 20 \text{ cm}$ und $p = 0$, so findet dies nicht mehr statt. Es ergeben sich dann nämlich folgende Zahlen:

	Ameisens.	Essigs.	Proprions.	Butters.
Methyl	10,9	8,1	11,6	13,4
Aethyl	10,5	7,5	10,9	7,4
Propyl	11,1	12,9	9,7	11,5
	9,3		11,7	10,2
				7,5
				10,4

Man sieht hier deutlich ein Wachsthum der Differenzen mit dem Molekulargewicht, sowohl in der Reihe gleicher Säuren als in der gleicher Alkohole. Es zeigen die Säuren, übereinstimmend mit den auf p. 56 angegebenen Resultaten, auch hier eine weit stärkere Einwirkung auf den Verlauf der Curven als die Alkohole. Es ergibt sich mithin auch aus diesen Zahlen, und zwar mit noch grösserer Deutlichkeit, die nur angenäherte Gültigkeit des durch Winkelmann modifirten Kopp'schen Gesetzes.

Es wäre jetzt noch die Frage zu beantworten, ob die hier gefundenen Regelmässigkeiten auch auf chemisch nicht zusammengehörige Stoffe anzuwenden sind. Ich benutze zur Beantwortung dieser Frage die von Winkelmann¹⁾ gefundenen Zahlen für:

	b	a
Aether	34,96	166,14
Schwefelkohlenstoff . .	+ 11,29	+ 1,37
Aceton	46,25	168,03
Chloroform	+ 10,07	- 17,14
Chlorkohlenstoff . . .	56,32	150,89
	+ 3,86	+ 19,33
	60,18	170,22
	+ 16,34	- 16,77
	76,52	153,45

1) L. c.

Sie zeigen deutlich, dass diese Regelmässigkeit nicht stattfindet. Die Differenzen gehen nicht allein von positiv in negativ über, was einem sich Schneiden der Curven entspricht, sondern sie werden zwischen Aceton und Chloroform sogar grösser. Es findet also hier eine Divergenz mit fallendem Drucke statt.

Ein dem Winkelmann'schen sehr ähnliches Gesetz ist schon zwei Jahre früher von Dühring¹⁾ gegeben worden. Er drückt es durch folgende Formel aus:

$$\left(\frac{s'}{s}\right)^y = \frac{p'}{p},$$

wo s und s' die von der Verdampfungsgrenze, dem absoluten Nullpunkte des Esters, aus gezählten Temperaturen vorstellen, p und p' sind die ihnen entsprechenden Druckwerthe. Führt man in diese Gleichung die Winkelmann'schen Bezeichnungen ein, setzt also:

$$s' = a + t, \quad s = a + b, \quad p = 1, \quad p' = n,$$

so wird daraus:

$$\frac{t+a}{a+b} = n^{\frac{1}{y}}, \quad \text{oder:} \quad t = (a+b) n^{\frac{1}{y}} - a.$$

Diese Formel unterscheidet sich von der Winkelmann'schen nur durch den Exponenten $\frac{1}{y}$. Nach Dühring soll dieser zwar mit dem Drucke veränderlich sein, aber unabhängig von der Natur des Stoffes, d. h. für alle Stoffe bei einem bestimmten Drucke gleich gross. Winkelmann dagegen setzt $\frac{1}{y} = A \cdot \frac{d_n}{d}$, mithin nimmt er eine Abhängigkeit des Exponenten von der Natur des Stoffes an. Ob nun die Einführung der Dichte in den Exponenten richtig ist, muss die Erfahrung lehren. Jedenfalls ist aber durch die Annahme der Abhängigkeit des Exponenten von der Natur des Stoffes eine ungleich bessere Uebereinstimmung erzielt worden, als ohne diese. Ich will versuchen, dies in Folgendem nachzuweisen.

Die Dühring'sche Annahme dieser Unabhängigkeit ist die Folgerung aus einem andern von ihm aufgestellten

1) Dühring, Neue Grundgesetze zur rationellen Physik u. Chemie, p. 92. 1878.

nicht positiv
en ent-
roform
fallen-
et ist
worden.

soluten
en vor-
werthe.
en Be-

Gegetze, dem Gesetze der specifischen Factoren.¹⁾ Nach diesem ist:

$$t = \vartheta' - 100 q + qt,$$

worin ϑ' den Siedepunkt einer Flüssigkeit beim Drucke einer Atmosphäre und t denselben bei irgend einem andern Drucke vorstellt, t ist die diesem Drucke entsprechende Temperatur des gesättigten Wasserdampfes, und q ist eine nur von der Natur des Stoffes abhängige Constante. Nach dieser Formel habe ich nun mit Benutzung der von Dühring (l. c.) selbst gegebenen specifischen Factoren die Siedetemperaturen der gesättigten Säuredämpfe für gegebene Druckwerthe berechnet und mit den von Landolt wirklich gefundenen verglichen. Die folgende Tabelle gibt die benutzten und erhaltenen Zahlen:

	Ameisens.	Essiga.	Propions.	Butters.	Valerians.	
E	18,4	399,8	18,9	1431,3	15,6	1248,6
$t(H_2O)$	20,9	83,0	21,4	118,3	18,3	114,25
$t(\text{Säure})$ ber.	8,2	80,3	22,2	135,0	45,6	156,2
" beob.	10,0	80,0	20,0	140,0	35,0	63,1
Differenz	1,8	0,3	2,2	5,0	10,6	18,1
				1,2		2,1
					21,8	1,6

Die Differenzen zwischen den berechneten und beobachteten Werthen der Siedetemperaturen sind so gross, dass sie Dühring wohl nicht als Beobachtungsfehler wird erklären können.

Noch auffallender treten diese Unterschiede bei den specifischen Factoren selbst zu Tage. Ich habe dieselben sowohl aus Landolt's, als aus meinen Beobachtungen berechnet und aus den erhaltenen Zahlen einmal unter dem Siedepunkt, das anderemal über dem Siedepunkt bei einer Atmosphäre das Mittel genommen. Es ergab dies folgende Resultate:

Ameisens. Methyl	0,9468	0,9757	Ameisens. Isobutyl	1,131	1,182
" Aethyl	1,0072	1,047	Essigsaur. Propyl	1,129	1,225
Essigsaur. Methyl	0,9864	1,020	Proprions. Aethyl	1,112	1,232
Ameisens. Propyl	1,063	1,149	Isobutters. Methyl	1,110	1,214
Essigsaur. Aethyl	1,057	1,129	Ameisensaures Amyl	1,204	1,366
Proprions. Methyl	1,074	1,122	Essigsaur. Isobutyl	1,170	1,276

1) l. c. p. 78.

Proprions. Propyl	1,205	1,287	Isobutters. Amyl	1,321	1,501
Isobutters. Aethyl	1,154	1,272	Valerians. Isobutyl	1,325	1,481
Valerians. Methyl	1,173	1,278	Ameisensäure	1,150	—
Propions. Isobutyl	1,212	1,322	Essigsäure	1,229	1,160
Isobutters. Propyl	1,226	1,310	Propionsäure	1,226	1,094
Valerians. Aethyl	1,212	1,331	Buttersäure	1,369	1,149
Propionsaures Amyl	1,293	1,395	Isobuttersäure	1,143	1,115
Isobutters. Isobutyl	1,268	1,397	Valeriansäure	1,461	1,240
Valerians. Propyl	1,274	1,422			

Man bemerkte bei sämmtlichen Estern ein Steigen des specificischen Factors mit dem Drucke. Die Differenzen nehmen mit dem Molekulargewichte zu und erreichen beim Valeriansäure-Isobutylester 12%, eine Höhe, die weit über die Beobachtungsfehler hinausgeht. Bei den Säuren findet das Umgekehrte statt, bei ihnen fallen die specificischen Factoren mit steigendem Drucke. Es geht dies sowohl aus den Landolt'schen, als auch aus meinen Beobachtungen hervor. Die Abweichungen werden hier bei der Buttersäure und Valeriansäure noch bedeutender, bis 16%. Man wird mithin wohl zu dem Schlusse berechtigt sein, dass Landolt's sowohl, wie meine Beobachtungen mit dem Dühring'schen Gesetze der specificischen Factoren nicht in Einklang zu bringen sind. Mit diesem Gesetze fällt aber auch die Folgerung aus demselben, dass der Exponent y von der Natur des Stoffes unabhängig ist.

Was nun die Einführung der Dichte in den Exponenten angeht, so bringt dieselbe zwar eine sehr hübsche Uebereinstimmung mit den Beobachtungen hervor, aber ich halte trotzdem die Richtigkeit derselben noch nicht für sicher nachgewiesen, da die Anzahl der nach dieser Richtung untersuchten Stoffe eine viel zu geringe ist, um jede Zufälligkeit ausschliessen zu können. Einigen Aufschluss hierüber könnte die Bestimmung der Dichte beim absoluten Siedepunkte geben. Es ergeben sich hier nämlich zwischen dem Winkelmann'schen Gesetze und der kinetischen Theorie der Gase bedeutende Differenzen. Nach der van der Waals'schen Formel für die Abweichungen der Gase vom Boyle'schen Gesetze berechnet Roth¹⁾ die Dichte der gesättigten Dämpfe

1) Roth, Wied. Ann. 11. p. 35. 1880.

beim absoluten Siedepunkt zu etwa $\frac{2}{3}$ der normalen. Aus dem Winkelmann'schen Gesetze folgt mit Benutzung der von Sajatschewsky¹⁾ für Aether gefundenen kritischen Temperatur und des zugehörigen Druckes $\frac{d_s}{d} = 1,138$, also bedeutend kleiner, als es die van der Waals'sche Formel verlangt. Es würde mithin eine Bestimmung dieser Dichte für beide Theorien von grossem Interesse sein.

Chem. Haupt-Laboratorium der Universität Tübingen.

III. Ueber die Elasticität und das electrische Leitungsvermögen der Kohle; von W. Beetz.

1. Elasticität.

Die Kohlenstäbe, welche gegenwärtig für die Zwecke der electrischen Beleuchtung gebraucht werden, zeigen ein so gleichmässiges Gefüge, dass es möglich ist, ihren Elastizitätsmodul auf akustischem Wege zu bestimmen. Ich wandte hierzu cylinderische Stäbe von E. Carré in Paris an. Die Stäbe wurden in ihrer Mitte zwischen zwei Fingern gehalten und dann ihrer Länge nach zwischen zwei mit Colophonum eingeriebenen Fingern gestrichen. Der helle, reine Longitudinalton, welcher dadurch entstand, wurde durch Vergleichung mit einer König'schen halbtönigen Stimmgabelserie bestimmt und zwar dadurch, dass der Stab so lange verkürzt wurde, bis sein Ton mit einer der höheren Octaven eines der Stimmgabeltöne übereinstimmte.

Das specifische Gewicht der Stäbe war nicht in der ganzen Länge derselben das gleiche; es wurde deshalb von jedem Ende eines jeden Stabes ein ungefähr 6 cm langes Stück abgeschnitten, dessen specifisches Gewicht bestimmt und das Mittel aus beiden Bestimmungen als die mittlere Dichtigkeit in Rechnung gebracht.

Es wurden acht Stäbe untersucht, drei derselben, VI,

1) Sajatschewsky, Beibl. 3. p. 741. 1879.

Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. XII.

VII und VIII in verschiedenen Längen. In der nachfolgenden Tabelle sind die Stäbe nach ihrer Dicke (in Millimetern gemessen) geordnet. Ihr specifisches Gewicht ist durch s , ihre Länge durch l (in Metern), die Tonhöhe ihres Longitudinaltones durch t (pariser Stimmung) und dessen Schwingungszahl durch n (ganze Schwingungen) ausgedrückt. Aus diesen gegebenen Grössen ist dann der Elasticitätsmodul E nach der Formel:

$$E = \frac{4\pi^2 l^2 s}{g} \frac{kgr}{q \cdot mm}$$

berechnet, wobei $g = 9810$ mm genommen ist.

Stab	d	s	l	t	n	E
I	2	1,631	0,531	ais ₄	3686	2548
II	3	1,593	0,495	ais ₄	3686	2162
III	3	1,564	0,400	c ₅	4138	1747
IV	4,9	1,596	0,512	a ₄	3480	2063
V	5	1,580	0,498	a ₄	3480	1935
VI	5,2	1,590	0,498	a ₄	3480	1947
			0,419	c ₅	4138	1950
			0,294	fis ₅	5852	1919
VII	10	1,547	0,505	g ₄	3100	1546
			0,396	h ₄	3906	1513
VIII	10	1,532	0,503	g ₄	3100	1534
			0,375	c ₅	4138	1506

Der Elasticitätsmodul dieser Stäbe wächst also mit der Dichte derselben, und diese ist (der Regel nach) bei den dünneren Stäben eine grössere als bei den dickeren. Nur Stab III machte von dieser Regel eine merkliche Ausnahme. Der Ton der dünnen Stäbe änderte sich bei wiederholtem Streichen bedeutend infolge der eintretenden Erwärmung. Durchschnittlich kommt der Elasticitätsmodul dieser Kohlenstäbe dem des Bleies gleich.

2. Leitungsvermögen.

Die absoluten Angaben über das Leitungsvermögen der Kohle bei gewöhnlicher Temperatur (resp. bei 0°) schwanken zwischen sehr weiten Grenzen, wie das nicht anders zu erwarten ist, da die unter dem Namen Kohle und Graphit aufgeführten Körper häufig Gemische verschiedenster Art sind. Nur für die Retortenkohle stimmen die Ergebnisse,

welche verschiedene Beobachter erhalten haben, ziemlich gut mit einander überein. Da in den später veröffentlichten Arbeiten die früheren zum Theil übersehen worden sind, so stelle ich die mir bekannten Messungen hier zusammen, sämmtlich überrechnet auf das specifische Leitungsvermögen des Quecksilbers = 1.

Matthiessen¹⁾, Schrader²⁾, Beetz³⁾, Auerbach⁴⁾, Siemens⁵⁾

Graphit:

0,00412	—	0,00455	—	—
bis 0,00242	—	—	—	—

Bunsen'sche Batteriekohle:

0,00177	—	0,00017	—	—
—	—	bis 0,0138	—	—

Retortenkohle:

0,0236	0,0167	0,0110	0,0159	0,0136
—	bis 0,0087	bis 0,0288	bis 0,0130	—

Ungleich grösseres Interesse als diese absoluten Angaben hat die Frage nach der Veränderlichkeit des electrischen Leitungsvermögens der Kohle mit der Temperatur gewonnen. Die Thatsache, dass mit steigender Temperatur dieses Leitungsvermögen zunimmt, wie das von Electrolyten, wurde zuerst von A. Matthiessen⁶⁾ beobachtet, bald darauf von mir⁷⁾ bestätigt. Meine hierauf bezügliche Angabe ist von meinem Freunde Siemens⁸⁾ nicht ganz richtig aufgefasst worden: derselbe sagt, ich hätte jene Thatsache für künstliche Kohle, nicht aber für Retortenkohle bestätigt gefunden. Meine Worte aber sind: „Unter den vielen Kohlenstücken, welche ich prüfte, fand ich übrigens eins, dessen Leistungsfähigkeit sich beim Erwärmen fast gar nicht veränderte, ein anderes, dessen Leistungsfähigkeit beim Er-

1) Matthiessen, Pogg. Ann. 103. p. 481. 1858.

2) Schrader, Göttinger Nachr. p. 325. 1875.

3) Beetz, Pogg. Ann. 158. p. 655. 1876.

4) Auerbach, Göttinger Nachr. p. 209. 1879.

5) Siemens, Berl. Monatsber. p. 10. 1880.

6) Matthiessen, a. a. O. p. 432.

7) Beetz, Pogg. Ann. 111. p. 119. 1860.

8) Siemens, a. a. O. p. 1.

wärmen sogar etwas abnahm.“ Es handelte sich nur um einzelne Exemplare solcher Retortenkohle, nicht um die ganze Species der Retortenkohlen, und ich bin überzeugt, dass auch diese scheinbaren Ausnahmen nur secundären Umständen zuzuschreiben waren, denn auch später habe ich bei den verschiedensten Kohlensorten nur Zunahme des Leitungsvermögens mit der Temperatur beobachtet.

Messende Versuche über den Betrag dieser Veränderung des Leitungsvermögens der Kohle liegen vor von Matthiessen, Borgmann¹⁾ Auerbach und Siemens.

Im Laufe des vorigen Winters, also noch ehe mir die Siemens'sche Arbeit bekannt war, hatte ich durch meinen ersten Assistenten, Herrn Kemlein, Messungen über die Widerstandsveränderung in sehr gleichförmigen, für die Zwecke der electrischen Beleuchtung gefertigten Kohlenstäben von Carré in Paris ausführen lassen, und später hat derselbe diese Messungen ausgedehnt auf zwei verschiedene Stäbe aus Retortenkohle, welche von Duboscq ebenfalls für den Gebrauch in electrischen Lampen bezogen worden waren. Die untersuchten Stäbe waren an beiden Enden verkupfert, die dicken kupfernen Zuleitungsdrähte an diese Kupferkappen angelöht. Die Erwärmung geschah in einem Luftbade, wie es Magnus in seiner Arbeit über die Ausdehnung der Luft beschrieben hat.²⁾ Die Temperatur erreicht in demselben eine sehr constante Höhe, freilich erst nach längerem Heizen; dieselbe ist in den folgenden Tabellen durch t bezeichnet. Der Widerstand w der Stäbe wurde mittelst einer Siemens'schen Brücke gemessen; in den unten angegebenen Zahlen ist der Widerstand der Zuleitungsdrähte schon in Abrechnung gebracht. Als Ausgangstemperatur diente in allen drei Fällen 19° , sodass dt den Unterschied der gemessenen Temperatur von 19° bezeichnet. Δ ist die für diesen Temperaturunterschied beobachtete Widerstandsabnahme, Δ_1 die daraus berechnete Widerstands-

1) Borgmann, Journ. der russ. phys.-chem. Gesellsch. 9. p. 163. 1877. Beibl. 3. p. 288.

2) Magnus, Pogg. Ann. 57. p. 185. 1842.

abnahme für 1° und c der Coefficient dieser Abnahme auf den ursprünglichen Widerstand = 1 bezogen.

Die Versuche ergaben anfangs unregelmässige Abnahmen des Widerstandes bei zunehmender Temperatur, zuweilen sogar Zunahmen. Der Grund dieser Erscheinung war wohl der, dass die Kohlen noch nicht ganz trocken waren. Nachdem dies durch längeres Erhitzen erreicht war, wurden folgende Zahlen gefunden:

I. Kohle von Carré.

Länge = 116 mm. Querschnitt = 3,06 qmm.

Spec. Gew. = 1,615.

t	w	dt	A	A_1	e
12	1,465	—	—	—	—
99	1,425	80	0,038	0,00047	0,00032
107	1,421	88	42	48	33
96	1,427	77	36	47	32
137	1,410	118	53	45	31
13	1,465	—	—	—	—
99	1,425	80	38	47	32
106	1,422	87	41	47	32
100	1,425	81	38	47	32
138	1,409	119	54	46	32
156	1,399	137	64	47	32
19	1,463	—	—	—	—
68	1,441	22	22	44	30
71	1,436	27	27	52	35

Mittel $e = 0,000\ 321$

II. Grobkörnige Retortenkohle.

Länge = 151 mm. Querschnitt = 26,4 qmm.

Spec. Gew. = 1,913.

18	0,1837	—	—	—	—
74	0,1810	55	0,0026	0,000 047	0,00026
76,5	0,1809	57,5	27	47	26
77	0,1809	58	27	46	25
138,5	0,1773	114,5	58	51	28
134	0,1778	115	58	50	27
173	0,1757	154	79	51	28
197	0,1740	178	96	54	29
19	0,1836	—	—	—	—
73	0,1809	54	27	50	27
77	0,1807	58	29	50	27
79	0,1805	60	31	52	29
80	0,1805	61	31	51	28
130	0,1779	111	57	51	28
126	0,1780	107	56	52	28

Mittel $e = 0,000\ 285$

Feinkörnige Retortenkohle.
Länge = 122 mm. Querschnitt = 33,9 qmm.
Spec. Gew. = 1,900.

<i>t</i>	<i>w</i>	<i>dt</i>	<i>A</i>	<i>A₁</i>	<i>c</i>
15	0,1554	—	—	—	—
91	0,1520	72	0,0034	0,000047	0,00030
93	0,1519	44	35	47	30
141	0,1490	122	64	52	33
189	0,1457	170	97	57	36
184	0,1476	175	78	45	29
184	0,1576	175	78	45	29
15,5	0,1553	—	—	—	—
64,5	0,1536	45,5	19	40	26
66	0,1536	47	19	39	25
119	0,1510	100	44	44	28
17,5	0,1555	—	—	—	—
85,5	0,1525	66,5	29	43	27
84	0,1526	65	28	43	27
152	0,1504	133	50	38	25
19	0,1554	—	—	—	—
Mittel <i>c</i> = 0,000 287					

Was die von Au'erbach mitgetheilten Versuche betrifft, denen zufolge das Leitungsvermögen mit zunehmender Temperatur abnehmen soll, so hat Siemens bereits nachgewiesen, dass diese Angabe nur durch secundäre Umstände veranlasst sein kann. Es bleiben also nur die Versuchsergebnisse von Matthiessen, Borgmann, Siemens und Kemlein zu vergleichen. In welcher Weise Borgmann die Leitungsdrähte an den Kohlen befestigte, ist aus dem (von ihm selbst für die Beiblätter verfassten) Referate, das mir allein zugänglich war, nicht zu ersehen. Die anderen drei Beobachter hatten die Vorsicht gebraucht, die Enden der Kohlenstäbe zu verkupfern. Die zu den Versuchen von Kemlein verwandten Stäbe von Retortenkohle waren ziemlich dick, ihr absoluter Widerstand also gering; deshalb stimmen die einzelnen Beobachtungen untereinander nicht so gut überein, wie die am Carré'schen Kohlenstäbe angestellten. Ich stelle die gefundenen Temperaturcoefficienten hier zusammen:

	Matthiessen	Siemens	Kemlein
Retortenkohle	0,00245	0,000 345	0,000 285
Künstliche Kohle	—	—	0,000 287

Borgmann

Holzkohle	0,00370		Graphit	0,00082
Anthracit	0,00265		Coke	0,00026

Die Angaben von Siemens, von Kemlein und die von Borgmann, welche sich auf Coaks beziehen, stimmen also nahe untereinander überein, während die von Matthiessen und die übrigen von Borgmann herrührenden, viel grössere Werthe ergeben. Alle Beobachtungen aber bestätigen die Zunahme des Leistungsvermögens mit der Temperatur.

Was die Ursache dieser Zunahme betrifft, so habe ich vor 20 Jahren versucht, dieselbe aufzufinden.¹⁾ Der Umstand, dass Metalloxyde, deren Structur der der Kohle ähnlich ist (z. B. Braunstein), nach Meidinger²⁾ ganz dieselbe Erscheinung zeigen, veranlasste mich, diese Erscheinung eben aus der Structur zu erklären. Ich nahm an, dass durch die Erwärmung Gruppen von Molekülen sich inniger aneinander drängen und dadurch den ganzen Körper zu einem bessern Leiter machen; durch Versuche mit Metallpulvern (Platinschwamm) die bei höherer Temperatur sich ebenfalls in bessere Leiter verwandeln, suchte ich meine Erklärung zu stützen. Diese Erklärung hat ein komisches Schicksal gehabt. Exner³⁾ schreibt sie Matthiessen zu, sogar mit Citirung der Stelle, an welcher sie stehen soll; Auerbach⁴⁾ findet, dass sie da nicht steht, und schliesst daraus, dass sie wohl Exner selbst zuzuschreiben sein dürfte. Was die Erklärung selbst betrifft, so hat Borgmann Zweifel gegen deren Zulässigkeit erhoben, weil die Widerstandszunahme im dichten Graphit grösser sei, als im porösen Coke, und Siemens hat sie auf Retortenkohle nicht anwendbar gefunden, weil diese nicht als ein zusammengebackenes Kohlenpulver, sondern als eine homogene Masse zu betrachten sei. Der Versuch ergab überdies, dass solche Kohle auch durch starkes Pressen kein

1) Beetz, Pogg. Ann. 3. p. 610. 1860.

2) Meidinger, Dingl. J. 148. p. 364. 1860.

3) Exner, Wien. Ber. p. 1. 16. März 1876.

4) Auerbach, Götting. Nachr. p. 269. 1879.

besserer Leiter wurde. Auch Naccari und Pagliani¹⁾ fanden, dass Kohlenstäbe durch Druck ihren Widerstand nur wenig änderten, während Ferrini²⁾ an allen Stäben aus gepresster Kohle, namentlich an solchen von Carré, eine Widerstandsabnahme bei zunehmendem Drucke beobachtete, und zwar eine um so beträchtlichere, je weniger dicht und hart die Kohlen waren. Siemens hat deshalb für die Widerstandsabnahme der Kohle mit der Temperatur eine andere Erklärung gegeben. Er vergleicht ihr Verhalten mit dem des Selens, dessen Leitungswiderstand ebenfalls mit steigender Temperatur abnimmt; eine Erscheinung, welche Hittorf³⁾ aus einem Uebergange des Selens in eine allotrope Modification erklärt hat. Einen gleichen Grund nimmt Siemens für das Auftreten derselben Erscheinung bei der Kohle an. Zugegeben, dass diese Erklärung für die Kohle zutreffend sei, so ist sie es gewiss nicht für die Metalloxyde, die doch ein ganz ähnliches Verhalten zeigen. Ich habe mich zunächst von dem Betrage überzeugt, welchen der Abnahmecoëfficient des Widerstandes bei einem solchen Oxyde, dem Mangandioxyde, hat. Ein Pyrolusitstab wurde an beiden Enden verkupfert, dann wurden, wie oben, kupferne Leitungsdrähte an die Enden angekupfert. Der Stab wurde darauf im Luftbade erwärmt und sein Widerstand wurde bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Als Anfangstemperatur für die Beobachtungen galt diesmal 20°. Mit Anwendung der vorher gebrauchten Bezeichnungen wurde Folgendes gefunden:

Pyrolusit.

<i>t</i>	<i>w</i>	<i>dt</i>	<i>A</i>	<i>A₁</i>	<i>c</i>
18	27,25	—	—	—	—
84	21,60	64	5,50	0,0859	0,00817
100,2	20,60	80,2	6,50	815	301
125	19,20	10,5	7,90	735	271
64	23,50	44,5	3,60	819	302
136,5	18,50	116,5	8,60	738	272
179	15,05	159	12,05	758	280
138	17,70	118	9,40	797	294

1) Naccari und Pagliani, *N. Cim.* (3) **7**. p. 120. 1880.

2) Ferrini, *ibid.* (3) **6**. p. 53. 1879.

3) Hittorf, *Pogg. Ann.* **84**. p. 214. 1851.

<i>t</i>	<i>w</i>	<i>dt</i>	<i>A</i>	<i>A₁</i>	<i>e</i>
20	27,45	0	—	—	—
79	21,55	59	5,55	0,0941	0,00347
60	23,20	40	3,90	945	359
140	17,35	120	9,75	812	300
159	16,20	139	10,90	784	290
52	24,03	32	3,05	953	352
21,4	27,00	—	—	—	—

Mittel *e* = 0,00307

Der Abnahmecoëfficient steht also für Pyrolusit zwischen denen, welche Borgmann für Holzkohle und für Anthracit gefunden hat. Für die auch bei diesem Metalloxyde mit Regelmässigkeit auftretende Widerstandsabnahme werden wir gewiss eine ähnliche Erklärung nicht gelten lassen können, wie sie für Selen und Kohle vorgeschlagen worden ist. Sollte also die früher von mir für Kohle und Metalloxyde gemeinschaftlich vorgeschlagene Erklärung auch hier nicht angenommen werden (und das muss consequenter Weise geschehen), so müssen wir uns abermals nach einer neuen umsehen. Ich habe mich früher bemüht, nachzuweisen, dass alle festen Körper, welche durch Erwärmung zu besseren Electricitätsleitern werden, electrolytisch leiten.¹⁾ Das geschah zu einer Zeit, zu welcher das Verhalten der Metalloxyde noch nicht bekannt war; dieselben blieben also ganz aus der Betrachtung. Jetzt habe ich nun auch den Pyrolusit in dieser Richtung untersucht. Um einen Pyrolusitstab an Electroden aus edlem Metall zu befestigen, versuchte ich, seine Enden zu vergolden, was mir aber nicht gelang. Ich umwickelte deshalb die Enden fest mit dünnem ausgeglühtem Platindraht, der an die zuleitenden Kupferdrähte gelötet wurde. Stab und Platinumwickelung wurden dann in ein Sandbad gebracht, auf 120° erhitzt und wieder abgekühlt. Wurde jetzt der Strom einer vierpaarigen Chromsäurebatterie mittelst einer Wippe bald in einer, bald in entgegengesetzter Richtung durch den Stab geleitet und dann durch Umschlagen der Wippe die Verbindung der Platinelectroden mit der Galvanometerleitung hergestellt, so zeigten sich jedesmal Spuren einer im richtigen Sinne eintretenden Polarisation,

1) Beetz, Pogg. Ann. 92. p. 452. 1854.

offenbar von geringen Feuchtigkeitsmengen herrührend, welche der Sand aus der (sehr feuchten) Luft aufgenommen hatte. Wurde nun das Sandbad wieder erhitzt und der vorige Versuch bei verschiedenen Temperaturen wiederholt, so wurden regelmässig Ausschläge nach ein und derselben Seite erhalten, ohne Rücksicht auf die Richtung des Batteriestromes. In einer Versuchsreihe dieser Art wurden folgende erste Ausschläge und folgende ständige Ablenkungen des Galvanometerspiegels erhalten:

Temperatur	Stromrichtung	Ausschlag	Ablenkung
40°	+	+ 6	+ 3,5
—	—	+ 6	+ 3,5
60°	+	+12	+ 7,5
—	—	+12,5	+ 7,5
200°	+	+ 6	+ 3,8
—	—	+ 6	+ 3,8
250°	+	+ 9,6	+ 6,1
(steigend)	—	+ 9,8	+ 6,2
—	+	+ 9,9	+ 6,3
—	—	+10,2	+ 6,7

Von der Temperatur 200° an war das Galvanometer durch Auseinanderziehen der Multiplicatoren unempfindlicher gemacht, weil die Ausschläge zu gross wurden.

Die mitgetheilten Zahlen zeigen durchaus nichts vom Vorhandensein einer Polarisation; die Unabhängigkeit der Ablenkungen von der Stromrichtung beweist, dass man es nur mit einem Thermostrom zu thun hat, und das Gleichbleiben der ersten Ausschläge zeigt, dass auch keine rasch vorübergehende Polarisation vorhanden war.

In einem andern Versuche wurde ein sehr kurzes Pyrolusitstück (15 mm lang) aus einem längern Stabe herausgebrochen. Dadurch wurde die Verschiedenartigkeit der beiden Enden vermindert. Bei empfindlichster Stellung des Galvanometers wurde erhalten:

Temperatur	Stromrichtung	Ausschlag	Ablenkung
250°	+	+ 8	+ 4,5
—	—	+ 8	+ 4,5
—	0	+ 8	+ 4,5
150°	+	+ 4,5	+ 3
—	—	+ 4,5	+ 3
—	0	+ 4,5	+ 3

Der Thermostrom war hier geringer und blieb ganz derselbe, auch wenn gar kein Batteriestrom durch den Pyrolusit geleitet worden war. Dieser Körper zeigt also keine Polarisation und leitet daher nicht als Electrolyt.

Es ist selbstverständlich, dass ich für meine ältere Hypothese keine grössere Bedeutung beanspruchen kann, als eben die einer Hypothese. Ich glaube aber doch, dieselbe noch immer aufrecht erhalten zu können, bis sie durch eine bessere ersetzt ist; denn ich kann mir nicht vorstellen, dass die Kohle, sei es gepresste oder Retortenkohle, wirklich eine so durch und durch homogene Substanz sei, wie Herr Siemens meint. Auf eine solche würde die Hypothese natürlich keine Anwendung finden, da von einem Aneinanderdrängen von Molekülgruppen da nicht die Rede sein kann. Man könnte vielleicht gerade aus der Thatsache, dass Kohlenstäbe so reine Longitudinaltöne liefern, auf ihr gleichförmiges Gefüge schliessen; aber Holzstäbe geben ebenso reine Töne, und niemand wird deren Gefüge für ein so gleichmässiges wie das eines Metalles halten. Mir scheint immer noch, als sei das gleichartige Verhalten der Kohle und der Metalloxyde deren ähnlicher, nicht homogener Structur zuzuschreiben.

IV. *Thermische Theorie des galvanischen Stromes;* *von J. L. Hoorweg.*

(Schluss von Wied. Ann. 11. p. 155. 1880.)

§ 15. Bei der Electrolyse betrachtet man gewöhnlich die Electrolyte als ein von gewissen Kräften fest zusammen gehaltenes Aggregat von Theilchen, welche vom galvanischen Strome gewaltsam auseinander gerissen werden. Der Pro-
cess der Electrolyse ist dann mit dem Aufheben einer Last zu einer bestimmten Höhe vergleichbar, bei welchem der Strom die Rolle des Aufhebenden erfüllt. Die Kosten der Electrolyse werden ganz vom Strome getragen.

Diese Hypothese leitet an der Hand des Princips der Erhaltung der Kraft zu folgenden Consequenzen:

a. Auch die Electrolyte gehorchen dem Gesetze Joule's der galvanischen Erwärmung;

b. die electromotorische Kraft des Stromes erleidet eine Schwächung (Polarisation), welche vom Anfange an und fortwährend dem dynamo-electrischen Aequivalente des chemischen Processes gleich ist;

c. Ströme, deren Potential kleiner als das dynamo-electrische Aequivalent der Electrolyse ist, können die Flüssigkeit auch nicht im mindesten zersetzen.

Ebenso wenig können diese Ströme selbst auch nur die geringste Zeit durch die Flüssigkeit hindurch gehen.

Diese Sätze werden nicht durch das Experiment bestätigt. Die Flüssigkeiten folgen nur in sehr seltenen Fällen dem Joule'schen Gesetze, die Polarisation nimmt allmählich von Null bis zu einem Maximum zu, das z. B. bei Wasser 1,6 mal grösser ist, als das Aequivalent der chemischen Wirkung, und der Strom von 1 Daniell geht viele Minuten, ja Stunden durch Wasser hindurch. Man hat sich bemüht, letztgenannte Thatsachen mit der Theorie in Einklang zu bringen.

a) Dass die Flüssigkeiten nur selten dem Joule'schen Gesetze folgen, wird allgemein anerkannt; die Mehrwärmung nennt man *locale Wärme*. Diese locale Wärme ist nicht sehr gering und nicht sehr constant.

Während in der Säule 1 Aeq. Zink sich lösst, kann sie bis 44,7 Cal.¹⁾ steigen, was das Aequivalent des Wassers (34,5) weit überschreitet; bei der Wasserzersetzung ändert sie sich unter Umständen von 7,5 bis 20,3 Cal.; ebenso erreicht sie bei der Zersetzung des Kupfervitriols bald den Werth von 1 Cal., bald den von 7,9 Cal. Bisweilen ist sie unbegreiflicherweise negativ.²⁾

Man schreibt die locale Wärme einer secundären chemischen Wirkung zu. Welche aber genau genommen diese

1) Wied. Galv. 3. p. 499. 1874.

2) Wied. Galv. 3. p. 499. 1874.

secundäre Wirkung ist, bleibt meistens unbestimmt; noch mehr ist dies der Fall mit dem Grunde, warum gerade dieser Theil des Proesses als secundär betrachtet wird.

Weil die stärkste locale Wärme von Gasentwickelung begleitet ist, sucht man den secundären Process meist in dem Uebergange der Gase aus dem activen in den gewöhnlichen Zustand.

Nach Bosscha¹⁾ befinden sich die „Gase, welche bei der Electrolyse auftreten, in einem besondern Zustande, dem Status nascendi, in welchem sie einen höhern Grad chemischer Aktivität besitzen. In der Flüssigkeit aufsteigend, verlieren diese Gase ihre besonderen Eigenschaften, und bei dem Uebergange in den gewöhnlichen Zustand wird Wärme entwickelt, welche die Abweichung von dem Joule'schen Gesetze verursacht.“

Diese Vorstellung widerstreitet, was den Status nascendi betrifft, den heutigen Ansichten der meisten Chemiker.

Der Status nascendi ist nur ein Uebergangszustand, in welchem die Körper auch nicht für die geringste Zeit beharren können; die Atome vereinen sich gleich wieder zu Molekülen.

Die Wasserzersetzung besteht in Zersetzung der Wassermoleküle und Bildung von Sauerstoff und Wasserstoffmolekülen nach der Formel:



und dieser Process ist ein einziger, untheilbarer Process, welcher nach der Theorie ganz auf Rechnung des Stromes kommen soll.

Es geht nicht an, die Zersetzung des Wassers auf Rechnung des Stromes zu stellen und die Bildung der Wasserstoff- und Sauerstoffmoleküle als secundäre Wirkung zu betrachten, ebenso wenig wie man bei der Zersetzung von Zinksulfat zwischen Zinkelectroden die Polarisation auf $(\text{Zn}, \text{SO}_4) = 117,2 \text{ Cal.} = 5$ Daniell stellen kann. Bekanntlich ist hier die Polarisation $(\text{Zn}, \text{SO}_4) - (\text{Zn}, \text{SO}_4) = \text{Null}$.

1) Bosscha, Leerboek der Natuurkunde.

Auch bei der Zersetzung von Kupfervitriol zwischen Platinelectroden ist die Polarisation nicht:

$$(Cu, SO_4) = 91,8 \text{ Cal.,}$$

$$\text{sondern: } (Cu, SO_4) - (H_2SO_4) + (H_2O) = 29,6 \text{ Cal.}^1)$$

Wenn man vom Status nascendi absieht und, was besser ist, einen besondern allotropischen Zustand zu Hülfe ruft, in welchem die electrolytisch gesonderten Gase sich befinden sollen, so gelangt man auch dann noch nicht zu einer gehörigen Erklärung der localen Wärme.

Obgleich bei der Wasserzersetzung, z. B. an beiden Electroden, beinahe dieselbe locale Wärme erzeugt wird, lässt sich nur bei Sauerstoff ein allotropischer Zustand mit Sicherheit nachweisen. Wohl hat man viel von activem Wasserstoff gesprochen, aber²⁾ weder die Versuche Osann's, noch die von Jamin und Crova sind von entscheidender Natur. Die einzige Thatsache, welche eine Differenz zwischen gewöhnlichem und electrolytischem Wasserstoff anzugeben scheint, ist die grösse electromotorische Kraft der Gassäule mit electrolytischem Wasserstoff (1,2 Dan. gegen 0,8 Dan.) Nachdem aber Peirce³⁾ nachgewiesen hat, dass die gewöhnliche Gasäule in dem Masse stärker wird, als man die Platten besser mit den Gasen umgibt, hat dieser Unterschied seinen Werth grössttentheils verloren. Die Existenz activen Wasserstoffs ist also zweifelhaft. Jedenfalls ist die Bildung oder der Uebergang in eine Allotropie ein wahrer chemischer Process, welcher wohl der Polarisation, aber nie der localen Wärme zugute kommen kann.⁴⁾

Kurz, man kann die Abweichung vom Joule'schen Gesetze nicht erklären, ohne willkürlich von dem ganzen chemischen Processe einen Theil als secundär zu betrachten, der gerade so viel wie das Aequivalent der localen Wärme

1) Wied. Galv. 3. p. 501. 1874.

2) Wied. Galv. 1. p. 533. 1874.

3) Peirce, Wied. Ann. 8. p. 98. 1879.

4) Wied. Galv. 3. p. 494. 1874, wo die Polarisation durch Allotropie um $\frac{W_o}{W_d} \cdot E_d$ geändert wird.

beträgt. Nicht ohne Grund also hat Edlund schon 1876 seine Stimme gegen diese Hypothese der localen Wärme erhoben.

b) Die Polarisation, statt vom Anfange an und fortwährend constant zu sein, nimmt bis zu einem gewissen Maximum zu, welches öfters nicht vollkommen dem thermoelectricischen Aequivalente der Electrolyse entspricht.

Um diese beiden Thatsachen aus dem Status nascendi zu erklären, theilt Bosscha den untheilbaren Process:

$$2n(\widehat{H_2O}) = 2n(\widehat{H,H}) + n(\widehat{O,O})$$

folgendermassen noch weiter ein:

$$2n(\widehat{H_2O}) = a(\widehat{H,H}) + b(\widehat{O,O}) + c(H,H,H,H) + d(O,O).$$

2a Wasserstoffatome und 2b Sauerstoffatome vereinen sich in der Flüssigkeit zu Molekülen, locale Wärme erzeugend, und 4c Wasserstoffatome und 2d Sauerstoffatome befinden sich wunderbarerweise für kürzere oder längere Zeit im freien Zustande. Jeden Augenblick bekommen die Zahlen a, b, c, d , andere Werthe, und also entsteht die Polarisationsformel:

$$p = (H_2O) + \alpha(\ddot{O} - O) + \beta(\ddot{H} - H),$$

welche aber für $t=0$ noch immer:

$$p = (H_2O) = 1,5 \text{ Daniell}$$

liefert und nicht Null, wie es sein sollte.

Auch hier thut man besser, statt des Status nascendi den allotropischen Zustand des Sauerstoffes in Rechnung zu bringen. Die Polarisationsformel wird dann:

$$p = (H_2O) + \alpha(\ddot{O} - O),$$

aber auch dann noch ist das mit allen Experimenten streitende plötzliche Auftreten der Polarisation mit dem Werthe $(H_2O) = 1,5$ Daniell ein genügender Grund zur Verwerfung von Bosscha's Vorstellung. Exner¹⁾ schreibt den grossen Werth der Polarisation bei der Wasserzerersetzung der Bil-

1) Exner, Wied. Ann. 5. p. 388. 1878.

dung von Wasserstoffhyperoxyd zu, welche nach Thomsen noch 11,5 Cal. verschluckt.

Diese Vorstellung ist einfach und naturgemäss und würde ganz dem Zwecke entsprechen, wenn auch die veränderliche Grösse der Polarisation zu ihrem Recht gelangte. Aber zur Erklärung derselben ruft Exner ohne irgend einen Grund einen temporären Anfangszustand des Stromes zu Hilfe, während dessen die Gesetze Ohm's u. Faraday's nicht gelten.

Das sub b gemachte Bedenken ist also von keinem der beiden Physiker völlig gehoben.

c) Der Strom eines Daniell'schen Elementes geht nach Helmholtz lange Zeit durch Wasser hindurch, deutliche Polarisation verursachend.

Zur theilweisen Erklärung dieser Sache weist Helmholtz auf den grossen Einfluss hin, welchen die in der Flüssigkeit gelösten oder in den Polplatten absorbierten Gase auf die Electrolyse ausüben.

Dass diese absorbierten Gase durch electrolytische Convection die Polarisation verkleinern, ist nach diesen Versuchen ausser Bedenken, aber ebenso sicher ist es, dass sie die Sache nur theilweise zu erklären im Stande sind, denn als Helmholtz mit ausserordentlicher Sorgfalt die Flüssigkeit und die Platten von Gasen befreit hatte, war doch noch nach 18 Min. eine deutliche Ablenkung am Multiplicator nachweisbar.

Ausserdem setzt die electrolytische Convection eine vorhergehende Zersetzung voraus.

Man hat weiter diese Schwierigkeit durch die Behauptung zu vermeiden gesucht, dass der Zersetzungsapparat mit einem Condensator zu vergleichen sei. Der Strom, welchen man bei Verbindung von Säule und Zersetzungsapparat beobachtet, ist dann der Ladungsstrom des Condensators, während der Polarisationsstrom der Entladung desselben entspricht.

Diese Theorie der „Condensatorischen Zelle“, von Varley und Helmholtz zuerst gegeben, ist später von Herwig¹⁾ weiter entwickelt und untersucht worden. Es kann meine Absicht nicht sein, diese Theorie zu bestreiten; im Gegen-

1) Herwig, Wied. Ann. 2. p. 566. 1877.

theil, ich nenne jede electrolytische Flüssigkeit ein Dielectricum und betrachte also jede Zelle gewissermassen als einen Condensator.

Aber auch diese Theorie ist für sich allein ungenügend, alle hierbei vorkommenden Erscheinungen zu erklären. Man betrachte eine aus den Varley'schen Versuchen¹⁾ entlehnte Vergleichungstabelle eines Zersetzungssapparats V mit einem gewöhnlichen Condensator C:

Potential der Ladung	Zeit der Ent- ladung		Mittlerer Ausschlag bei Entladung		Verhältniss des Ausschlags zum Potential		Bleibende Ablen- kung nach Entla- dung	
	V	C	V	C	V	C	V	C
0,2 Volt.	10 Sec.		18	32	90	160	1	0
0,4 "	"		43	63½	107	159	3	0
0,8 "	"		159	127	199	159	11	0
1,0 "	"		210	159	210	159	18	0
1,2 "	"		288	188	240	157	22	0
1,4 "	"		350	220	250	158	30	0
1,6 "	"		428	258	267	158	38	0

V braucht zur Ladung eine messbare Zeit, C nicht; bei V bleibt nach der Entladung eine gewisse Ablenkung übrig, bei C nicht; bei V nimmt der Quotient von Ausschlag und Potential stark zu, bei C bleibt er constant.

Auch bei allen Versuchen Herwig's ist die Capacität des Voltameters schon nach 60 Sec. mehr als das Zehnfache von der nach 10 Sec.

Endlich fand Helmholtz bei dem meist luftfreien Wasser noch einen merklichen Unterschied zwischen Ladungs- und Entladungszeit.

Es steht also fest, dass die im Anfange gegebenen Sätze durch das Experiment nicht bestätigt werden. Der Schluss, zu welchen man nothwendig gelangt, ist, dass die gewöhnliche Theorie der Electrolyse unrichtig ist, wie natürlich sie auch *a priori* zu sein scheint. Auch muss man bedenken, dass nach dem Satze c dasselbe Wasser, das mit ausserordentlicher Leichtigkeit eine electrisirte Kugel entladet, für die Electricität einer Daniell'schen Säule ein vollkommener Isolator sein sollte; also würde die electriche

1) Varley, Proc. Roy. Soc. 19. p. 243. 1870.

Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. XII.

Leistungsfähigkeit eines Körpers nicht nur von den eigenen Eigenschaften desselben, sondern auch noch von der Potentialdifferenz der Endflächen bestimmt werden, was von keinem Experiment bestätigt wird.

Wenn man endlich hofft, eine fortgesetzte Untersuchung werde wohl alle obigen Bedenken beseitigen, so muss ich auch diese Hoffnung zerstören.

Folgende Versuche zeigen, dass nicht nur die Ströme von geringerem Potentiale für längere Zeit die Electrolyte durchlaufen, sondern dass auch dabei ohne Zweifel Zersetzung stattfindet.

Der Beobachtung zufolge, dass die Polarisation sehr gering ist, wenn der Strom von einer grossen Platte zu einer kleinen Wollaston'sche Spitze übergeht, stellte ich in einem gläsernen Gefäss eine grosse Platin- oder Kupferplatte einem äusserst feinen Platin- oder Kupferdraht gegenüber, welcher nur mit der Spitze in die Flüssigkeit eintauchte. Eine Säule wurde erst für einige Zeit mit kurzem Drahtgeschloesen, dann, nachdem ihre electromotorische Kraft gemessen war, derartig mit dem Zersetzungssapparate verbunden, dass der Strom von der grossen Platte auf die Spitze überging. Wenn sich nach einiger Zeit ein Niederschlag auf der Spitze gebildet hatte, wurde aufs neue die electromotorische Kraft der Säule gemessen. Das Mittel beider Messungen liefert die electromotorische Kraft der Säule während des Versuchs. So fand sich:

Säule	Electrolyt	Electrode	Electromotor. Kraft d. Säule	Thermoelectric. ¹⁾ Aeq. der Zersetzung	Anmer- kungen
Smee	Chlorzink	Kupfer	0,64 Dan.	25 Cal. = 1,05 D.	Zinkniederschlag in 2 Stunden.
"	Kupfervitr.	Platin	0,64 D.	29,6 „ = 1,2 D.	Kupferniederschlag in 10 Minuten.
"	Zinkvitriol	"	"	53,5 „ = 2,2 D.	Zinkniederschlag in 24 Stunden.
Zink Kochsalz Kupfer	Bleiacetat	"	0,5 D.	28,3 „ = 1,2 D.	Bleiniederschlag in 5 Stunden.
Idem	Kupfersulf.	"	0,5 D.	29,6 „ = 1,2 D.	Kupferniederschlag in 20 Minuten.
Idem	Zinksulfat	"	0,5 D.	53,5 „ = 2,2 D.	Zinkniederschlag in 24 Stunden.
Daniell	Angesäuerte Wasser	"	1 D. = 23,9 Cal.	34,5 „ = 1,5 D.	Gaserentwicklung welche 24 Stunden fortdauert.

Die thermoelectrischen Aequivalente sind den Tabellen Berthelot's entnommen¹⁾; für die electromotorische Kraft der Smee'schen Säule giebt Wiedemann 0,44 Daniell, für die der Säule Zink-Kochsalz-Kupfer 0,75 Daniell.²⁾

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass auch dann noch sichtbare Zersetzung stattfindet, wenn das thermoelectriche Aequivalent der Electrolyse die Electromotorische Kraft der Säule übertrifft.

Merkwürdig ist das Resultat mit 1 Daniell und verdünnter Schwefelsäure. Dieser Versuch gelingt am besten folgendermassen:

In einen grossen Platintiegel wird mittelst eines Stöpsels ein 10 cm langes, oben geschlossenes, innen etwa 1 mm weites Glasrörchen vertical aufgestellt. Etwa 1 cm vom oberen Ende ist in dem Rörchen ein äusserst feiner Platindraht derartig eingeschmolzen, dass er nur zu einem sehr kleinen Theile in das Rörchen hineinragt. Der Tiegel und das Rörchen sind mit verdünnter Schwefelsäure ($\frac{1}{12}$) gefüllt, welche 24 Stunden unter der Glocke einer Luftpumpe aufbewahrt worden ist.

Wenn man jetzt den Strom eines Daniell'schen Elementes (Amalg. Zink — gesättigte Zinkvitriollösung — ges. Kupfervitriollösung — Kupfer) vom Tiegel nach dem Platindraht, also von unten nach oben durch den Apparat führt, so entsteht eine fort dauernde Gasentwicklung an der feinen Spitze des Platindrahtes, welche im Anfange ziemlich stark, später langsamer, aber nach 24 Stunden noch mit der Lupe bemerklich ist. Die Wasserstoffbläschen steigen in der Röhre hinauf und sammeln sich am oberen geschlossenen Ende.³⁾

1) Berthelot, *Essai de mec. chim.* I. 1879.

T. 19.	Eau = 34,5 Cal.	T. 32.	Sulfate de Cu = 91,8 Cal.
" 23.	Chlorure de Zn = 56,4 "	" "	H = 96,7 "
" "	Cu = 31,3 "	" "	Zn = 117,2 "
			Acétate de Pb = 112,2 "
			" " H = 118,9 "

2) Wied., *Galv.* 3. p. 498 und 1. p. 381. 1874.

3) Vgl. übrigens auch die Versuche von Bartoli, *Beibl.* 1. p. 420. 2. p. 566. 4. p. 140. Die Red.

Die Einfügung eines grössern Widerstandes verringert die Gasentwickelung, aber macht sie mehr stetig und anhaltend, wegen der geringern Polarisation.¹⁾

Auf diese Weise erhielt ich unter Umständen 4—7,6 qmm Wasserstoff in 24 Stunden. Die Polarisation betrug im Mittel 0,98 Daniell. Der astatisirte Wiedemann'sche Spiegelgalvanometer mit 9000 Windungen zeigte nach 36 Stunden noch eine Ablenkung von 2 mm an der 4 m entfernten Scala.

Obige sieben Versuche sind für meinen Zweck genügend. Jeder kann weiter mit Hülfe der Tabellen Thomson's und Berthelot's so viele Ausnahmen von der sub c gegebenen Regel finden, als der Grad seiner Vorliebe für die gewöhnliche Theorie der Electrolyse bedarf. Immer wird man aber damit endigen, sie zu verwerfen.

§ 19. Faraday glaubte, dass Ströme unter einer gewissen Intensität gewisse Körper nicht zersetzen könnten; diese Meinung war irrig, wie de la Rive, Buff u. a. zeigten. Später glaubte man, dass Ströme von geringerem Potentiale nicht im Stande wären, gewisse Körper zu zersetzen. Es findet sich nun, dass diese Meinung ebenfalls unrichtig ist.

Man wird durch die Experimente zu der Annahme genehmigt, dass jeder Strom, von welcher electromotorischen Kraft er auch sein möge, jede Flüssigkeit durchläuft und zersetzt, dass also die Gesetze Ohm's und Faraday's unter allen Umständen ihre Gültigkeit behalten. Aber dann ist auch der Strom nur die Anregung, nicht die wirkende Ursache der Electrolyse. Diese findet wahrscheinlich ihren Hauptgrund in der innern Bewegung der Theilchen und wird vom Strome nur ermöglicht oder erleichtert.²⁾

Eine electrolytische Flüssigkeit wäre dann nicht ein Agglomerat fest zusammenhängender Theilchen mit einer ungeheuren Menge potentieller Energie, sondern vielmehr, wie es die Erscheinungen der Verdampfung, Dissociation u. s. w. darthun, und wie von Buys-Ballot, Williamson und

1) Hoorweg, Wied. Ann. 9. p. 585. 1880.

2) Man denke hier an die Verdampfung und an die Dufour'schen Versuche über den Einfluss innerer Oberflächen.

Clausius auch behauptet wird, ein System sich bewegender Massen, welches sich im dynamischen Gleichgewicht befindet. Dieses Resultat stimmt auch mit den jüngsten Untersuchungen über die Constitution der Flüssigkeiten, denn je weiter man dieselben fortsetzt, desto kleiner wird auch der Radius der Attractionssphäre gefunden.¹⁾

Der electrische Strom braucht dann nicht die Atome aus der Wirkungssphäre herauszuziehen; er hat nur die Bewegung derart zu modifizieren, dass eine andere Gruppierung der Elemente stattfindet. Weil es die Theilchen selbst sind, welche in ihrer geänderten Bewegung andere Systeme bilden, so kommt auch die gewonnene oder verlorene Energie grösttentheils auf Kosten der Flüssigkeit selbst, wie es auch bei der Verdampfung der Fall ist. Diese Versuche zeigen, dass der Strom außer der Polarisation durch die bei der Electrolyse neu auftretende Potentialdifferenz nur einen unmerklichen Verlust erleidet.

Dass der Strom nur die Anregung zur Electrolyse ist, habe ich schon stillschweigend in meiner ersten Abhandlung vorausgesetzt, denn in den Betrachtungen des § 11 habe ich immer die chemische Wärme gesondert genommen und auf Rechnung der eigenen Wärme der Electrolyten gestellt, d. h. die ganze chemische Wärme als locale Wärme betrachtet. Diese Rechnungsweise führte unter allen Umständen zu Resultaten, welche weit ungezwungener mit den Experimenten Favre's, Raoult's und Joule's in Einklang stehen als die, welche aus der gewöhnlichen Theorie abgeleitet worden sind.

Also können die in meinem § 11 näher entwickelten Sätze Edlund's wieder als Stütze der hier gegebenen Hypothese auftreten.²⁾

Nur in einem Punkte muss ich nach Anleitung meiner zweiten Abhandlung von der erst gegebenen Vorstellung abweichen.

1) van der Waals, over de Continuiteit van den gasen vloeistoftoestand u. s. w.

2) Man konnte bemerken, diese Vorstellung sei mit dem zweiten Hauptsatz $f. dq/T < 0$ im Widerspruch, aber dann vergaist man, dass in diesem Fall nicht von einem Kreisprocesse gesprochen werden kann.

In § 11a finde ich für die Intensität des Stromes, welcher einen polarisirten Zersetzungssapparat durchläuft, die Formel:

$$(4) \quad J = \frac{E - \frac{p}{n}}{R + r},$$

in welcher p das Maximum der Polarisation, $\frac{1}{n}$ eine Zahl, die von Null bis Eins zunimmt, E die electromotorische Kraft der Säule, $R+r$ den totalen Widerstand bedeutet.

Diese Formel muss jetzt mit der Vorstellung in Uebereinstimmung gebracht werden, dass alle Electrolyte dielectrisch sind, dass also in einem Zersetzungssapparat nicht nur eine electrolytische, sondern auch eine condensatorische Wirkung stattfindet. Diese Vorstellung, ganz im Einklang mit den Ansichten Varley's und Helmholtz', wird nothwendig gemacht durch die neueren Versuche Herwig's über die Polarisation durch starke Ströme, sehr kurze Zeit nach der Schliessung.¹⁾ Herwig findet dabei die Polarisation der electromotorischen Kraft der Säule proportional, welches Resultat nur bei einem Condensator begreiflich ist.

Ich betrachte also den Zersetzungssapparat als einen Condensator von der Capacität C , in dessen Innern gleichzeitig Leitung, Electrolyse und dielectrische Verschiebung stattfindet. Der Leistungsstrom verzweigt sich im Apparate; ein Theil geht durch die bei der Electrolyse geänderten Theile der Polplatte, für diesen Theil ist die Potentialdifferenz $E-p$ und der Widerstand r_1 ; der andere Theil des Stromes geht durch den ungeänderten Theil mit der Potentialdifferenz E und dem Widerstande r_2 . E ist also die ganze Gegenkraft, welche der Apparat durch condensatorische und electrolytische Polarisation zusammen dem äussern Strome E_0 entgegenstellt.

Nach Maxwell²⁾ haben wir dann:

$$C \frac{dE}{dt} + \frac{E-p}{r_1} + \frac{E}{r_2} = \frac{E_0 - E}{R},$$

oder weil: $r_1 = nr$ und $r_2 = \frac{n}{n-1} r$:

1) Herwig, Wied. Ann. 6. p. 306. 1879.

2) Maxwell, Treatise on Electr. and Magn. 1. p. 375. 1873.

welcher
Formel:

zahl, die
e Kraft

eberein-
electrisch
ur eine
Wirkung
mit den
hwendig
ber die
ach der
ion der
welches

s einen
gleich-
chiebung
apparate;
anderten
tialdiffe-
heil des
der Po-
also die
densato-
äussern

$$C \frac{dE}{dt} + \frac{E}{r} - \frac{p}{nr} = \frac{E_0 - E}{R},$$

woraus folgt:

$$E = e^{-\frac{R+r}{R+rC}t} \left\{ A + \int \left(\frac{p}{nr} + \frac{E_0}{r} \right) e^{\frac{R+r}{R+rC}t} dt \right\}.$$

Für

$$t = 0, \quad E = 0, \quad \text{also:}$$

$$E = \frac{E_0 r}{R+r} \left(1 - e^{-\frac{R+r}{R+rC}t} \right) + \frac{p}{rC} e^{-\frac{R+r}{R+rC}t} \int e^{\frac{R+r}{R+rC}t} dt, \quad \text{oder:}$$

$$E = \left(\frac{E_0 r}{R+r} + \frac{p}{rC} R \right) - \frac{E_0 r}{R+r} e^{-\frac{R+r}{R+rC}t} - \frac{pR}{R+r} e^{-\frac{R+r}{R+rC}t} \int e^{\frac{R+r}{R+rC}t} dn,$$

also weil:

$$J = (E_0 - E)/R:$$

$$(4*) \quad J = \frac{E_0 - \frac{p}{n} + E_0 \frac{r}{R} e^{-\frac{R+r}{R+rC}t} + p e^{-\frac{R+r}{R+rC}t} \int e^{\frac{R+r}{R+rC}t} dn}{R+r}.$$

In den ersten Stadien der Schliessung ist $p/n = \text{Null}$, und die Polarisation:

$$\frac{E_0 r}{R+r} \left(1 - e^{-\frac{R+r}{R+rC}t} \right),$$

wie auch Herwig schreibt.

Weil bei electrolytischen Flüssigkeiten die dielectrische Constante K sehr gross ist, wird auch $C = \frac{K}{4\pi d}$ sehr gross sein. Bald überwiegt also die chemische Polarisation, und die Gleichung (4*) wird wieder wie zuvor:

$$J = \frac{E_0 - \frac{p}{n}}{R+r},$$

welche für $p/n = E_0$, $J = 0$ gibt (Exner).

Ist E_0 sehr klein, dann bleibt die electrolytische Polarisation mehr zurück, und verhält sich der Apparat mehr wie ein Condensator (Herwig).

Luftfreies Wasser hat einen grossen Widerstand und wahrscheinlich eine kleine dielectrische Constante; beide Umstände wirken zusammen, die chemische Polarisation mehr in den Hintergrund zu stellen. Mit schwachen Strömen und luftfreiem Wasser wird man also beinahe die Eigenschaften eines wahren Condensators beobachten (Helmholtz).

§ 20. Jetzt bleibt nur noch übrig, die verschiedenen Combinationen meiner zweiten Abhandlung zu besprechen, bei denen die chemische Wirkung entweder sehr schwach oder zweifelhaft ist. Es sind die Combinationen Zink — Kupfer mit den dielectrischen Körpern Schellack, Rüböl, Schwefel, Stearinäure, Paraffin, Kohle, Kreide u. s. w.; der Strom derselben ist nur in der Intensität von dem einer Smee'schen Säule verschieden; der von Zink — Kreide — Kupfer ist mit einem Telephon deutlich zu hören. Es ist äusserst schwierig, wenn nicht unmöglich, das Auftreten eines Stromes in diesen Fällen vom chemischen Standpunkt aus zu erklären.

Nach der thermischen Theorie dagegen fallen alle Schwierigkeiten hinweg. In jedem Contacte besteht eine Potentialdifferenz; die Summe dieser Differenzen ist bei den genannten Combinationen von Null verschieden; bei der Verbindung der Pole entsteht also ein galvanischer Strom auf Kosten der der Säule innewohnenden Wärme.

Findet nun chemische Wirkung in der Säule statt, welche genügende Wärme entwickelt, so erleidet die Säule keinen Verlust, und der Strom dauert fort. Ist die chemische Wärme entweder Null oder ungenügend oder negativ, so nimmt die Summe der Potentialdifferenzen ab, und der Strom verschwindet allmählich. Meist wird aber dieses Verschwinden des Stromes nur äusserst langsam vor sich gehen, denn bei allen genannten Combinationen ist der innere Widerstand ungeheuer gross (viele Megohms). Die aus der Säule vom Strome verbrauchte Wärme wird also beinahe wieder vollkommen in der Säule selbst auf galvanischem Wege entwickelt.

Nennen wir den innern Widerstand R , den äussern r , so ist bei einer electromotorischen Kraft E die vom Strome pro Sec. von der Säule verbrauchte Wärme:

$$W = AJE = A \frac{E^2}{R+r},$$

und die nach Joule in der Säule entwickelte Wärme:

$$W = AJ^2R = A \frac{E^2}{R+r} \times \frac{R}{R+r},$$

also:
$$\frac{W}{W} = \frac{R}{R+r},$$

was in unserem Fall beinahe Eins wird.

§ 21. Zum Schluss resumire ich:

1. Jede Electricitätsentwicklung ist eine Folge der in dem Contactpunkte zweier heterogener Körper gestörten Wärmebewegung.

2. Die Electricität wird von einem Punkte zum andern auf zwei verschiedene Weisen fortgepflanzt, durch Leitung und dielectrische Wirkung (Leitung und Strahlung).

3. Man kann die Körper in dielectrische und adi-electrische eintheilen. Bei den ersten nimmt die Leitungs-fähigkeit mit der Temperatur zu, bei den zweiten ab.

4. Ein Electrolyt ist ein zersetzbare Dielectricum.

5. In jeder geschlossenen Kette, von welcher mindestens ein Glied dielectrisch ist, ist die Summe der Potentialdiffe-renzen von Null verschieden. Der kleinste Potentialunter-schied gleicht sich in der Kette aus, aber wird immer wieder auf's neue durch die Wärme hergestellt. Daher ein galva-nischer Strom, dessen Richtung vom Zeichen der genannten Summe bestimmt wird.

6. Der galvanische Strom besteht auf Kosten der Wärme einiger Contactstellen und hat Wärmeproduction in anderen zur Folge. Er dauert fort, wenn von aussen (Thermoströme) oder von innen (Voltaströme) genügende Wärme zugeführt wird; im gegengesetzten Falle verschwindet er mit einer Schnelligkeit, welche von dem Widerstande der Kette be-stimmt wird.

7. Die Electrolyte in der Kette werden immer zersetzt. Hierbei treten meist neue Potentialdifferenzen auf, welche zusammen die obige Summe verkleinern, oder auch dieselbe zu Null reduciren können (chemische Polarisation).

8. Die Temperaturänderung in einem Theile der Kette wird bestimmt von der galvanischen Erwärmung, von der Wärmeabsorption (-production) in den Contactstellen und von der chemischen Wärme. Diese Temperaturänderungen haben wieder das Auftreten neuer Potentialdifferenzen zur Folge (Thermische Polarisation).

Anhang. In Betreff der Exner'schen Versuche mit Silber und Chlorgas habe ich behauptet, dass der gegen die Silberplatte lose federnde Platindraht mit der Silberplatte und dem Gase ein galvanisches Element, Silber-Chlor-Platin bildete, von welchem der Platindraht den positiven Pol ausmachte. Zur Stütze dieser Behauptung diene noch folgender Versuch:

Durch den Stöpsel einer Flasche gehen ein Platin- und ein Silberdraht, welche unten zwei Platten von denselben Metallen tragen und oben mit dem Drahte eines empfindlichen Galvanometers verbunden sind.

Die Drähte werden so gebogen, dass die Platten federnd gegen einander drücken. Zwischen beiden befindet sich aber eine dünne Schicht trockene Watte, welche sie trennt.

Wenn man jetzt einen Strom von Chlorgas durch die Flasche führt, so dreht sich der Galvanometerspiegel und zeigt einen Strom an, welcher in der Watte vom Silber nach dem Platin geht.

Utrecht, October 1880.

V. Ueber electrische Lichterscheinungen in Gasen; von Eugen Goldstein.

(Der Berliner Academie vorgelegt am 29. October 1879; abgedruckt im Monatsbericht vom Januar 1880.)

Ueber die Crookes'sche Theorie der Entladungerscheinungen.

W. Crookes hat in Phil. Mag. Jan. 1879 eine Theorie der Phosphorescenzentzerrung durch die electrischen Strahlen aufgestellt, welche diese Erregung in nahe Beziehung bringt zu der (von der Oberfläche der Kathode ab gezählten) zweiten Schicht des Kathodenlichts. Hr. Crookes glaubt, dass die Entladung an der Kathode in einem Fortschleudern von an der Kathodenfläche electrisch geladenen Gastheilchen besteht; diese Gastheilchen drängten die nicht geladenen Moleküle bis auf eine gewisse Distanz von der Kathode vor

sich her, und es entstünde so ein Raum um die Kathode, der nur mit abgeschleuderten Molekülen erfüllt sei; da die Theilchen normal zur Oberfläche abgeschleudert würden, so wären bei einem geraden Draht oder einem ebenen Blech die Bahnen der abgeschleuderten Theilchen im ersten Fall sämtlich divergent, im zweiten sämtlich parallel, sodass die abgeschleuderten Theilchen untereinander keine Collisionen erleiden könnten. Nur die Collisionen der Theilchen untereinander aber sind nach Crookes die Ursache ihres Leuchtens; demnach erscheint jener nur von abgeschleuderten Theilchen erfüllte Raum als ein lichtloser. Dieser Raum dehnt sich mit zunehmender Gasverdünnung nach allen Richtungen aus, und wenn sein Durchmesser gleich dem Abstande der Kathode von der Wand geworden ist, — wo bei die abgeschleuderten Theilchen dann also, ehe sie mit anderen Gastheilchen collidirt sind, auf die Glaswand auftreffen, — so regen sie dieselbe unmittelbar zum Leuchten an.

Ich erwähne dem gegenüber:

- 1) Die zweite Schicht des Kathodenlichts kann nicht aus von der Kathode lichtlos abgeschleuderten Molekülen bestehen; denn die Kathode wird unmittelbar von einer hellen, der in Luft gelbgefärbten ersten Schicht umhüllt; [es wäre irrthümlich, diese Schicht etwa als eine secundäre Glühscheinung, hervorgerufen durch verdampftes Natrium, anzusehen; ihr Spectrum ist das Spectrum der Luft, frei von Natriumlinien].¹⁾
- 2) Die zweite Schicht selbst ist auch nicht lichtlos, sondern deutlich blau gefärbt; [bei der minimalen Dichte des leuchtenden Gases involvirt dies ein sehr starkes Emissionsvermögen desselben].²⁾
- 3) Die Strahlen des Kathodenlichts sind geradlinig, sowohl innerhalb der dritten, wie innerhalb der zweiten Schicht eines geraden Kathodendrahtes. Die Crookes'sche Theorie setzt aber implicite voraus, dass die Entladung, also auch die abstossende electrische Ladung an der Kathode

1) u. 2) [] Zusätze bei der Correctur des Monatsberichts.

mindestens so lange dauert, bis die erst abgeschleuderten Theilchen den Durchmesser der zweiten Schicht durchlaufen haben; daraus würde folgen, dass die Strahlen mindestens innerhalb der zweiten Schicht hyperbolisch gekrümmt sein müssen. Denn die abgeschleuderten Theilchen müssen, so lange die abstossende Ladung dauert, den Kraftlinien folgen; die Form der letzteren aber bestimmt sich daraus, dass die Niveauflächen des electricischen Potentials um einen geraden dünnen Draht confocale Ellipsoide sind.

Die vorstehend geltend gemachten Erfahrungen erhielt ich schon vor längerer Zeit; indess stellte ich der Crookes'schen Theorie halber auch einige Versuche neu an, die ich im Umriss skizziren will.

In einem Cylinder fungirte als Kathode ein ebenes Blech, schräg gegen dieses Blech war eine phosphorescenz-fähige ebene Platte aufgestellt, sodass bei Dichten, in welchen die Entladung Phosphorescenz erregt, ein Theil dieser Platte innerhalb, ein Theil ausserhalb der zweiten Schicht des Kathodenlichts lag. Da nach Crookes die zweite Schicht im Gegensatz zu den äusseren Theilen des Kathodenlichts nur aus noch collisionslosen Theilchen besteht, und die Phosphorescenz der Wandung nur durch den Stoss solcher, vorher noch nicht aufgefangener Moleküle hervorgebracht wird, so müsste die Durchschnittslinie der Leuchtplatte mit der äussern Contour der zweiten Schicht sich scharf markiren als Grenze eines Gebietes heller Phosphorescenz gegen eine matt oder gar nicht leuchtende Fläche: den Durchschnitt der Platte mit den äusseren Theilen des Kathodenlichts. Die Beobachtung ergibt indess, dass eine solche Scheidelinie in keiner Weise angedeutet ist; die Helligkeit der leuchtenden Platte ändert sich ganz stetig von Punkt zu Punkt und ist im Bezirk des äussern Kathodenlichts, das nach Crookes fast ausschliesslich aus collidirenden, zur Phosphorescenzzerregung unfähigen Theilchen gebildet ist, noch sehr intensiv.

Hr. Crookes hat in einzelnen Fällen ebenfalls constatiren müssen, dass Flächen, die ausserhalb der zweiten

Schicht lagen, noch phosphorescireten. Zur Erklärung nimmt er an, dass einzelne Moleküle die mittlere freie Weglänge der abgeschleuderten Theilchen stark überschreiten und so ausserhalb der zweiten Schicht liegende Phosphorescenzschirme erreichen und zum Leuchten anregen. Die mittlere freie Weglänge der abgeschleuderten Theilchen fällt nach Crookes zusammen mit der von der kinetischen Gastheorie berechneten mittlern freien Weglänge in einem Gase von der Beschaffenheit des in der Entladungsrohre enthaltenen Gases. Ich liess eine cylindrische Röhre von 90 cm Länge herstellen, deren Kathode ein am einen Ende der Röhre senkrecht zur Cylinderaxe aufgestelltes ebenes Blech war. Als die zweite Schicht eine Dicke von 6 cm erreicht hatte, phosphorescire das entgegengesetzte Ende des Cylinders hell unter dem Einflusse der bis dahin ausgedehnten Kathodenstrahlen.

Nach Untersuchungen von Hrn. E. Hagen, Assistenten am hiesigen physikalischen Institut, ist die geringste, mit einer Quecksilberpumpe herzustellende Dichte eines Gases bei der von mir benutzten Construction gleich $\frac{1}{125}$ mm Quecksilberdruck. Nehmen wir an, dass diese kleinste mögliche Dichte in meinem Versuche erreicht war, so würde die ihr entsprechende mittlere Weglänge, in Anlehnung an den von Maxwell für atmosphärische Dichte gegebenen Werth, doch erst $0,00006 \cdot 760 : 125 = 5,7$ mm sein. Hingegen zeigt nach der oben angeführten Beobachtung die Weite der zweiten Schicht sich factisch mehr als zehnmal grösser.

Da eine von der Kathode fast 90 cm entfernte Fläche bei derselben Dichte hell phosphorescirt, so müsste eine beträchtliche Anzahl Theilchen die mittlere Weglänge um das 150fache überschreiten. Die Wahrscheinlichkeit hierfür für ein einzelnes Theilchen wäre e^{-150} , oder ungefähr $7 \cdot 10^{-66}$. Das Entladungsgefäß hatte einen Inhalt von nahe $\frac{1}{2}$ Liter. Nach Thomson enthält ein Cubikzoll Luft gewöhnlicher Dichte und Temperatur eine Anzahl von $3 \cdot 10^{20}$ Molekülen. In unserem Gefäß wären bei der angenommenen Dichte enthalten etwa $2 \cdot 10^{17}$. Hieraus ergibt sich die Wahrscheinlichkeit, dass auch nur ein einziges von den an der Kathode

ausgeschleuderten Theilchen ohne vorherige Collision den Gefässboden erreicht, als durchaus verschwindend.

Der Werth dieser Wahrscheinlichkeit fällt noch kleiner aus, wenn wir außer der Dichte des Gasresiduums noch die Spannung des in den Pumpenräumen vorhandenen Quecksilberdampfes in Rechnung ziehen.

Hr. Crookes hat in verschiedenen Veröffentlichungen unter andern auch die Behauptung ausgesprochen, dass die Kathodenstrahlen stets senkrecht zu der emittirenden Fläche sich ausbreiten. Als Beleg dafür wird ein Versuch mit einem als Kathode benutzten kleinen sphärischen Hohlspiegel angeführt, bei welchem die an der Wand auftretende Phosphoreszenzfläche auf einen Punkt sich reducirt, wenn die Wand gerade den Krümmungsmittelpunkt des Hohlspiegels aufnimmt. Nach meinen Erfahrungen über Strahlenablenkungen war ich überzeugt, dass die Thesis von Crookes nicht richtig sein konnte, und nach Beobachtungen, die ich selbst früher an verschiedentlich gekrümmten Kathoden angestellt hatte, vermutete ich, dass auch das als Beweis von Crookes angeführte Experiment unvollständig beschrieben sei.

Zur Prüfung meiner Vermuthung stellte ich Versuche mit einem als Kathode fungirenden sphärischen Hohlspiegel an, dessen Oeffnung $21\frac{1}{2}$ mm, dessen Krümmungsradius $12\frac{1}{2}$ mm betrug.

Es ergab sich, dass, wenn der Spiegel die von Crookes gewählte Lage gegen die Wand hatte, allerdings unter bestimmten Umständen die Phosphoreszenzfläche des Kathodenlichts sich auf einen Punkt reducire; aber bei constant gelassener Spiegellage konnten sowohl durch Funkeinschaltung in die Entladung, als durch Änderung der Gasdichte statt dieses Punktes Flächen von sehr merklichem und sehr verschiedenem Durchmesser als „Brennflächen“ des Hohlspiegels erzielt werden. Ich erlaube mir, zur Veranschaulichung einige Daten der Versuche anzuführen.

Die Entfernung des Spiegelmittelpunktes von der Wand betrug 15 mm; ein kleiner Ruhmkorffscher Apparat, der in freier Luft Funken von etwa $1\frac{1}{2}$ cm Länge liefern konnte, wurde durch die 4 cm weite Cylinderröhre entladen, deren Mittelaxe von der Spiegelaxe unter rechtem Winkel geschnitten wurde. Bei ca. $\frac{1}{6}$ mm Gasdruck erscheint als Brennfläche eine runde helle Phosphorescenzscheibe von 4 mm Durchmesser. Wird nun in den Schliessungsbogen ausser der Röhre noch eine Luftstrecke von variirender Länge eingeschaltet, so vergrössert sich der Durchmesser der Phosphorescenzfläche, und zwar um so mehr, je länger der miteingeschaltete Funken wird. Der Durchmesser der Fläche steigt so bis auf 1 cm. (Die Durchmesser wurden durch Auflegen eines getheilten Papierstreifens auf den Cylinderumfang gemessen.)

Bei $\frac{1}{12}$ mm Druck beträgt der Durchmesser ohne Funkeinschaltung $2\frac{1}{2}$ mm und steigt bei Einschaltung der Luflücke bis 8 mm. Bei $\frac{1}{24}$ mm ist der Minimaldurchmesser des Bildes gleich $1\frac{1}{2}$ mm.

Als statt des kleinen Ruhmkorffschen Apparates ein grösseres Inductorium von beträchtlicherer Funkenlänge angewandt wurde, variirte der Flächendurchmesser sogar, während Spiegellage und Gasdichte constant gehalten wurde, auch bei constanter Länge der eingeschalteten Luflücke. (Ich vermuthe, dass diese Variationen damit zusammenhängen, dass durch eine Luflücke von constanter Länge Funken von verschiedener Länge übergehen können, je nach der Krümmung des Funkens; den stärker von der directen Verbindungslinie der Pole abweichenden, längeren Funken dürften wohl auch grössere Spannungen entsprechen.)

So wechselte bei constanter Luflücke (und constanter Dichte) der Durchmesser der Lichtfläche in rascher Abwechselung zwischen 2 mm und mehr als 1 cm.

In einem andern Falle war der Mittelpunkt des Spiegels um den doppelten Krümmungsradius des letztern von der Wand entfernt (25 mm). Bei der von Crookes vorgestellten Verbreitungsweise der Strahlen hätte die Phosphorescenzfläche hier entlang der Cylinderaxe gerade den

Durchmesser der Spiegelöffnung ($21\frac{1}{2}$ mm) zeigen und constant behalten müssen.

Bei $\frac{1}{2}$ mm Gasdruck erzeugte das Kathodenlicht bei rein metallischem Schliessungsbogen noch keine Phosphoreszenz, bei Funkeneinschaltung aber erhielt man Phosphoreszenzflächen bis zu 26 mm Durchmesser.

Bei $\frac{1}{4}$ mm Druck hatte die grösste durch Funkeneinschaltung zu erzeugende Fläche einen Durchmesser von 22 mm (wieder, wie auch die folgenden Breiten, auf dem Cylinderumfang gemessen).

Bei $\frac{1}{8}$ mm Druck zeigt sich auch ohne Funken schon eine Phosphoreszenzfläche; ihr Durchmesser beträgt 12 mm; durch Funkeneinschaltung kann derselbe bis auf 19 mm vergrössert werden.

Druck $\frac{1}{16}$ mm: Ohne Funken oscillirt der Flächendurchmesser zwischen 9 und $11\frac{1}{2}$ mm; mit Funken steigt er bis auf 14 mm.

Druck $\frac{1}{32}$ mm: Ohne Funken Durchmesser gleich 7 bis 8 mm; mit Funken bis 10 mm.

Druck $\frac{1}{64}$ mm: Ohne Funken 7 mm; mit Funken nicht merklich grösser.

Die Grösse der Brennflächen wächst also hier und ebenso im Allgemeinen bei Einschaltung eines Funken und mit der Verlängerung desselben; bei abnehmender Gasdichte vermindert sich die Grösse der bei metallischer Schliessung auftretenden Fläche; gleichzeitig vermindert sich die Grösse des Maximums, auf welches der Flächendurchmesser durch Funkeneinschaltung gebracht werden kann, und zwar in noch stärkerem Masse als die Grösse der bei rein metallischem Bogen auftretenden Fläche; die Amplitude, innerhalb deren die Flächengrösse schwanken kann, wird also bei zunehmender Evacuation immer geringer, bis bei ganz geringen Dichten der Flächendurchmesser unabhängig von der Funkeneinschaltung, constant wird.

Man könnte vielleicht vermuthen, dass die Aenderung in der Grösse der Fläche, welche die Fusspunkte der vom Spiegel ausgehenden Strahlen aufnimmt, nur eine scheinbare sei; die Fläche selbst habe vielleicht constante Ausdehnung;

bei verschiedenen Graden der Evacuation und der Entladungsintensität aber sei die Helligkeit der erregten Phosphoreszenz eine verschiedene; wenn nun die Fläche noch nicht überall gleiche, sondern vom Centrum aus abnehmende Erleuchtung besitze, so könnten bei starker Intensität der Phosphoreszenz weiter nach aussen liegende Zonen der Fläche sichtbar sein, als bei minderer Phosphoreszenzhelligkeit, wo nur die innersten Theile zur Wahrnehmung hell genug wären. Die Vergrösserung und Verkleinerung der Brennfläche reducire sich also auf eine Vermehrung und Verminderung ihrer Helligkeit.

Mit Rücksicht auf solche Einwände muss noch hervorgehoben werden, dass die Helligkeit der Fläche vom Centrum bis zur Peripherie nur sehr wenig abnimmt, an der Peripherie aber bei jeder Grösse der Fläche nach aussen sehr rasch abfällt, sodass die Begrenzung der Fläche sonst eine scharfe und deutlich bestimmte ist; ferner zeigt in den Versuchen die Verminderung der Flächengrösse sich bei abnehmender Gasdichte, während bekanntermassen die Verringerung der Dichte sonst eine Verstärkung der Phosphoreszenz zur Folge hat. Ausschlaggebend ist aber eine Erscheinung, die durch eine leichte Unvollkommenheit des benutzten Spiegels veranlasst war: der durch Stanzen (und nachfolgendes Poliren) hergestellte Spiegel war nahe dem Rande wegen der mangelhaften Geschmeidigkeit des Eisens, aus dem er gefertigt, an einzelnen Stellen nicht vollkommen glatt, sondern zeigte dort kurze schwache Fältelungen. Als Folge davon erscheint die Phosphorescenzscheibe nicht von einer glatten Curve begrenzt, sondern die Peripherie des Bildes ist an einzelnen Stellen mit kleinen Zähnen und Protruberanzen besetzt.

Wenn nun das Bild infolge von Funkeneinschaltung oder Dichteänderung seinen Durchmesser ändert, so treten an der Peripherie des Bildes jedesmal dieselben Zähnen und Hervorragungen an entsprechenden Punkten in derselben relativen Lage auf; nur grösser, wenn die Fläche vergrössert ist, sowie in entsprechend verjüngten Dimensionen, wenn die ganze Fläche sich verkleinert.

Hierdurch dürfte definitiv erwiesen sein: dass die beobachteten Variationen der Flächengrösse wirklichen Aenderungen in der Grösse des Durchschnitts entsprechen, welchen das von der Kathode ausgesandte Strahlenbündel mit der Glaswand bildet; oder: dass die Richtung der von einer concaven Kathode ausgehenden electricischen Strahlen nicht constant ist, sondern mit der Gasdichte und den durch Einschaltung von Funken veränderten Bedingungen variirt.

Erscheinungen dieser Art sind mit der Grund, weshalb ich in anderen Veröffentlichungen über die Ausbreitung der Kathodenstrahlen und der Helligkeitsvertheilung in den von ihnen erzeugten Phosphorescenzbildern die Fälle convex-convexer und plan-convexer Kathoden von denen concaver Kathoden unterscheide.

Von verschiedenen Seiten war seit Jahren darauf hingewiesen, dass die fortschreitende Geschwindigkeit der in der Entladung leuchtenden Gastheilchen auf Grund eines bekannten Doppler'schen Satzes principiell das Spectrum des Gases beinflussen müsste; da es mir schien, dass die experimentelle Behandlung dieses Punktes ein neues Kriterium dafür geben könnte, ob die Entladung in einem convективen Transport der Electricität seitens der Gastheilchen besteht oder nicht, — so nahm ich die mir durch Herrn Geh. Rath Helmholtz gebotene Gelegenheit zur Benutzung eines mit starker Dispersion ausgestatteten Spectralapparats gern wahr. Ich liess in eine Glasmöhre zwei ebene Bleche als Electroden einsetzen, deren Flächen, ohne sich zu schneiden, auf einander senkrecht standen. In raschem Wechsel konnte die eine oder die andere Fläche zur Kathode gemacht werden. Die Röhre enthielt verdünnten Wasserstoff. Vor dem Spalt des Spectralapparats wurde der die Kathode enthaltende Röhrenteil so aufgestellt, dass die Axe des Collimatorrohres auf der einen Fläche a senkrecht stand, der anderen b also parallel war. Dann fiel die Richtung der von a ausgesandten Hauptmasse von Strahlen also in die Richtung der Collimatoraxe, die Strahlen von b waren zur Collimatoraxe senk-

recht. Wenn nun die electrischen Strahlen aus Gastheilchen bestehen, welche die Fortpflanzung der Electricität durch ihre Bewegung in Richtung der Strahlen vermitteln, und wenn die Electricität im Strahl sich mit der Geschwindigkeit c fortpflanzt, so muss die Wellenlänge der optischen Strahlen bei dem von a ausgesandten Kathodenlicht kleiner erscheinen als die Wellenlänge der zu b gehörigen Lichtstrahlen im Verhältniss von 40000 Meilen zu $40000 + c$ Meilen. Die Linien des Spectrums von a müssen also gegen die entsprechenden Maxima von b nach dem violetten Ende des Spectrums verschoben erscheinen; oder wenn man auch einen Anteil ruhender oder relativ wenig bewegter Moleküle im Lichte von a annehmen will, so müssen die Linien des zu a gehörigen Spectrums wenigstens eine Verbreiterung nach der violetten Seite des Spectrums zeigen. Die Beobachtungen wurden an der blaugrünen Linie des Wasserstoffspectrums (F im Sonnenspectrum) angestellt, und sie ergaben, dass beim Vertauschen der beiden zu einander senkrechten Kathoden weder eine Verschiebung noch eine Breitenänderung der Spectrallinie eintrat, welche gross genug gewesen wäre, mit zweifeloser Sicherheit bemerkt zu werden; d. h. genauer: es trat weder eine Verschiebung noch eine Verbreiterung von H_{β} (der F -Linie) ein, welche den dritten Theil des Abstandes der beiden Natriumlinien D im selben Apparate erreichte. Ich begnügte mich, ohne weitere Messungen über die Dispersionsverhältnisse des Apparats anzustellen, meinerzeit mit diesem für meine Zwecke hinreichenden Resultate. Es bedeutet, dass die fortschreitende Geschwindigkeit der Gastheilchen nicht grösser als 14 Meilen pro Secunde sein kann. (Eine genaue Kenntniss der relativen Dispersion in den verschiedenen Regionen des dargestellten Spectrums würde diesen Werth unzweifelhaft noch bedeutend herabdrücken; die Dispersion in der Gegend von F wird mindestens $1\frac{1}{2}$ mal so gross sein als in der Gegend um D , die Geschwindigkeitsgrenze der Gastheilchen könnte also auch kleiner als 10 Meilen angenommen werden.)

Wheatstone beobachtete in einem rotirenden Spiegel das Bild einer fast 2 m langen evakuirten Röhre, die der

Drehaxe parallel gestellt war, und prüfte, ob bei der schnellsten Umdrehung des Spiegels das reflectirte Bild gegen die Richtung der Rotationsaxe sich schräg stellte. Das Eintreten dieser Erscheinung würde auf die Zeit haben schliessen lassen, welche die Entladung brauchte, um von einem Ende der Röhre sich bis ans andere fortzupflanzen. Die Röhre blieb indess auch bei 800 Spiegelumdrehungen in der Secunde der Rotationsaxe parallel, und wie man auch die Grenze bestimmt, von der ab eine Schiefstellung hätte merkbar werden müssen, so ergibt der Versuch als Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Electricität durch das Vacuum jedenfalls ein bedeutendes Vielfaches von 10 Meilen.

Ich bin bis jetzt über die Vorbereitungen zu Versuchen, wie Wheatstone sie anstellte, nicht hinausgekommen, hoffe aber, mir nach dieser Richtung noch selbständige Erfahrungen verschaffen zu können. Inzwischen habe ich aus gewissen von mir aufgefundenen Erscheinungen auf die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der electricischen Erregung speciell in Kathodenstrahlen zu schliessen versucht und habe als Resultat sehr beträchtliche Geschwindigkeiten erhalten. Ich erlaube mir hier nur die Grundlagen des Verfahrens kurz anzudeuten.

Wenn zwei Kathoden, *a* und *b*, in einem Gefäss nebeneinander angebracht sind, so schliesst jede von ihnen gewisse Strahlen der andern von einem bestimmten Theile der Glaswand aus, indem sie diese Strahlen seitlich ablenkt.¹⁾ Es entstehen also bei Phosphorescenzdichte zwei Flächen, welche gegen ihre Umgebung dunkel erscheinen, weil die eine keine Strahlen von *a*, die andere keine von *b* erhält, während die umgebenden Theile der Glaswand von beiden Kathoden aus beleuchtet werden. — Würden hierbei die Strahlen z. B. der Kathode *a* nicht permanent durch *b* während der Entladungen von der einen Fläche ausgeschlossen werden, sondern etwa abwechselnd während gleicher kleiner Zeiten hinzugelassen und ausgeschlossen werden, so könnte man dies leicht constatiren. Man braucht der Kathode *a* nur ein Reliefmuster zu geben, *b* glatt zu lassen; es müsste in der

1) Goldstein, Berl. Monatsber. 1876. p. 285.

Dunkelfläche, zu der die Strahlen von a abwechselnd Zutritt haben, dies Muster sich dann markiren.¹⁾ Seine Helligkeit wäre allerdings nur die Hälfte von der, die stattfinden würde, wenn a stets ungehindert seine Strahlen in die Fläche senden könnte; aber die Hälfte dieser Helligkeit würde, wie Controlversuche ergeben, zur Wahrnehmung reichlich genügen. Die Beobachtung bei Anwendung der Reliefkathode zeigt nun permanente Ausschliessung der Strahlen von a an, auch wenn die beiden Kathoden 20 cm von einander entfernt sind. (Beide gleichen Kathoden sind mit dem Ruhmkorff gleichartig verbunden.) Daraus folgt, dass die von a ausgehende Entladung an b jedesmal ankommt, so lange die Entladung, der Fläche b wenigstens, noch nicht die Hälfte ihrer Dauer durchlaufen hat, — oder: die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Entladung im Kathodenstrahle ist gross genug, um innerhalb der halben Entladungsdauer die Distanz zwischen den beiden Kathoden zurücklegen zu lassen. Nun ist aber die Dauer der Partialentladungen, die einen Oeffnungsstrom zusammensetzen, nach von mir angestellten Drehspiegelversuchen kleiner als $\frac{1}{2000000}$ Secunde; also ist die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Entladung mindestens gleich $2.2000000 \cdot 20 \text{ cm} = 800000 \text{ m}$. — Man darf gegen diesen Schluss nicht einwenden, dass, da die einzelnen Entladungen durch endliche, sehr kleine Zeiträume von einander getrennt sind, eine von a ausgehende Entladung im electricischen Strahl vielleicht bei der erwähnten Anordnung immer erst bei b ankomme, wenn die an b mit jener gleichzeitig begonnene Entladung längst erloschen, und wieder eine andere angebrochen sei, welche die nämlichen Wirkungen ausübe. Wäre dies der Vorgang, so müssten bei einer Variation der Kathodenentfernung Stellungen erreicht werden, wo die Entladungen, die a ausschickt, bei b während der Intervalle ankommen, die zwischen den von b ausgesandten Entladungen liegen. Da aber diese Intervalle nach allen vorliegenden Erfahrungen sogar grössere Dauer haben, als die durch sie getrennten Entladungen selbst, so würde dann jedesmal das

1) I. c. p. 286.

ganze Licht von a in die Dunkelfläche Zutritt erlangen, die Dunkelfläche entgegen der Erfahrung vollkommen verschwinden.

Das Resultat des spectroskopischen Versuchs mit dem eben erhaltenen combinirt ergibt also auf's neue die Unwahrscheinlichkeit der convectiven Auffassung des Entladungsvorganges, der ich auch schon in meinem im vorigen Jahre der Academie vorgelegten Berichte experimentelle Erfahrungen entgegengestellt hatte.

Ueber neue Phosphorescenzwirkungen der electrischen Entladung.

Die Phosphorescenz, welche die Kathodenstrahlen verursachen, war bisher das einzige Beispiel einer von einer unmessbar dünnen Schicht der Entladung ausgehenden und darum ganz scharfe Bilder darstellenden Lichterregung auf festen Flächen. Die Bilder sind die Durchschnitte der electrischen Strahlenbündel mit der Wandung.

Es gelang mir, noch zwei Arten solcher Phosphorescenzerverregung im letzten Jahre aufzufinden, resp. frühere gelegentliche Beobachtungen jetzt durch ausgedehntere, planmässige Versuche zu allgemeiner gültigen Resultaten umzugestalten.

Die erste der zu besprechenden neuen Phosphorescenzverregungen, tritt ebensowohl bei denjenigen Dichten auf, in welchen Kathodenstrahlen die bisher behandelte Phosphorescenz erregen, als auch bei Gasdichten, die mehrere tausend mal stärker sind als jene: bei $\frac{1}{100}$ mm Druck sowohl, wie sogar bei atmosphärischer Dichte.

Diese Art der Phosphorescenz lässt sich beobachten, wenn man eine Electrode des Entladungsgefäßes mit einem feinen phosphorescenzfähigen Pulver umgibt, das den Raum zwischen Electrode und Wand rings erfüllt und auch das freie Ende der Electrode noch überragt. Wenn man dann (während die Zuleitungsringe beider Electroden mit dem Inductorium in leitender Verbindung stehen) die äussere Gefäßwand um die Pulvermasse an einer Stelle ableitend berührt, so gehen von dem ableitenden Körper zur Glasfläche verästelte, sternartige Entladungen über, ähnlich de-

nen, die man bei Erzeugung Lichtenberg'scher Figuren im Dunkeln auf der nichtleitenden Platte, welcher die Electri-
tät zuführende Spitze gegenübersteht, beobachtet.

Ausser diesen äusseren Entladungen zeigen sich aber noch andere in der Umgebung der berührten Stelle zwischen der Innenwand und der sich ihr anschmiegenden Oberfläche der Pulvermasse. Auch diese Entladungen sind verzweigt, sie lassen aber im allgemeinen eine viel reichere Verästelung, viel zierlichere dendritische Formen erkennen.

Diese inneren Entladungen nun bringen die Oberfläche der Pulvermasse zum Leuchten; dieses Leuchten aber breitet sich nicht gleichmässig über die Fläche aus, sondern es stellt Muster von einer überraschenden Feinheit der Zeichnung dar, in denen sich die getreuen Abbilder aller dem Auge erkennbaren Verästelungen der Entladung wiederfinden. Die Phosphorescenzzeichnung zeigt aber ausserdem noch eine erstaunliche Menge feinerer Verästelungen, die das Auge in der erzeugenden Entladung selbst nicht zu erkennen vermag. Da dies von der Entladung erregte Phosphorescenzlicht viel heller ist, als das von der Entladung unmittelbar emittierte Licht, so ist wohl mit Recht zu vermuthen, dass die Phosphorescenz in den feinen Verästelungen Theile der Entladung zur Wahrnehmung bringt, die für die directe Beobachtung zu lichtschwach sind, und für deren Studium sich die Phosphorescenzregeung somit als ein nützliches Hülfsmittel erweist. Ich hoffe später zeigen zu können, dass das Studium solcher verästelter Büschelentladungen für eine nähere Erkenntniß des *κατ' ἔξοχην* sogenannten electrischen Funkens und des Gewitterblitzes durchaus nothwendig sein dürfte.

Die grüne Phosphorescenz, welche in fein gestossenem Hohlglas durch solche Entladungen erzeugt wird, war bei abnehmender Gasdichte bereits erkennbar, als die Luft des Entladungsgefäßes auf 50 mm evaciirt war, und am pulvirisirten Kalkspath zeigte sie sich in prächtig orangerothen Mustern sogar schon bei atmosphärischem Drucke.

Mit abnehmender Gasdichte nimmt die Helligkeit des Phosphorescenzlichts zu, und zugleich wächst die Flächen-

ausdehnung der Bilder, wie ihr Reichthum an feinen und zierlichen Detailzeichnungen.

Anstatt diese Phosphorescenz bei Verbindung beider Electroden mit dem Inductorium durch Berührung der Aussenwand mittelst eines nichtisolirten Leiters zu erzeugen, kann man dieselbe und zwar in gesteigerter Vorzüglichkeit auch dadurch hervorbringen, dass man den zur nicht umhüllten Electrode führenden Poldraht von letzterer ablöst und sein Ende statt des neutralen Leiters an der innen vom Pulver berührten Wandung (aussen) ansetzt. Man bemerkts alsdann, dass die leuchtenden Figuren verschiedener Habitus besitzen je nach der Polarität des aussen angesetzten Drahtes.

Diese Phänomene gehören zu den schönsten im Gebiete der durch Electricität hervorgerufenen Lichterscheinungen.—

Weniger effectvoll in den Formen ihrer Erscheinung ist die zweite neue Art der Phosphorescenz, die zu nicht unwichtigen Aufschlüssen über das sogenannte positive Licht der Entladung führt.

Während das Kathodenlicht in steifen und geradlinigen Strahlen sich ausbreitet, schien es, als ob das positive Licht stets aus Büscheln schmiegssamer, um jede Biegung des Entladungsrohrs sich herumwindender Strahlen bestände, — wenn hier bei dieser grossen Abschwächung der Eigenschaften des negativen Lichts der Ausdruck Strahlen überhaupt noch angebracht war.

Diese Auffassung wird durch Versuche, die ich während des letzten Jahres angestellt habe, entschieden widerlegt, wenigstens für das positive Licht bei sehr geringen Dichten des durchströmten Gases.

Wenn das positive Licht ein stark evakuirtes Cylinderrohr erfüllt, das an irgend einer Stelle eine Biegung hat, ohne dabei seinen Querschnitt zu ändern (s. nebenstehende Figur), so beobachtet man Folgendes: An der Biegung tritt an der Seite des Rohres, welche die Convexität der Biegung bildet, eine helle Phosphorescenzfläche auf. Die Fläche ist ein Halboval,

resp., da eine Begrenzung an der einen Seite nicht zu erkennen ist, von parabolischem Umriss. Die Axe der Parabel liegt in derjenigen Ebene, durch welche das gebogene Rohr in zwei congruente Längshälften zu zerschneiden ist. Die Fläche ist naentlich um den Scheitel herum scharf begrenzt; der Scheitel ist nach dem positiven Ende des Rohres gekehrt; an der entgegengesetzten, der Kathode zugewandten Seite verliert sie sich in ungewisser Begrenzung. —

Nennt man Breite der Fläche ihre grösste Ausdehnung senkrecht zur Axe, gemessen auf dem Umfang des Rohres, so ist diese Breite etwas geringer als der halbe Umfang des Rohres. Die Fläche reicht mit ihrem scharf begrenzten Ende ein wenig nach der positiven Seite über diejenige Linie hinaus, in welcher die Leitlinien der inneren Wandung desjenigen Schenkels der Biegung, welcher nach der negativen Seite liegt, verlängert den andern Schenkel schneiden würden.

Bringt man an dem Entladungsrohr nicht blos eine, sondern mehrere Biegungen an, so tritt an der Convexität einer jeden einzelnen eine Phosphoreszenzfläche von der Beschaffenheit der eben beschriebenen auf.

Daraus geht hervor, dass die Phosphoreszenz nicht verursacht wird durch die Strahlen der Kathode; denn diese könnten ein helles Leuchten höchstens an der ersten Biegung veranlassen. Das positive Licht selbst bringt also die Phosphoreszenz hervor.

Die Phosphoreszenz der Biegungsflächen wird, wie die vom Kathodenlicht hervorgerufene, durch eine nur ganz dünne, unmittelbar der Wand anliegende Schicht erzeugt.

Dies folgt aus der scharfen Begrenzung, welche die Fläche an ihrer dem positiven Gefässende zugekehrten Seite zeigt. Zweitens folgt es daraus, dass von nahe der Biegung passend aufgestellten isolirten Drähten scharfe Schatten auf den phosphorescirenden Theil der Rohrwand geworfen werden.

Die letztere Erscheinung beweist zugleich, dass die

electrische Bewegung, welche im positiven Lichte sich manifestirt, eine regelmässige Ausbreitung hat.

Stellt man statt eines schattenwerfenden Drahtes zwei auf, welche beide in eine Ebene fallen, die identisch ist mit jener Ebene, welche das gebogene Stück in congruente Längshälften theilt, so decken sich die Schatten beider Drähte. Daraus folgt, dass die regelmässige Ausbreitung des positiven Lichts speciell geradlinig ist.

Die Lage des Schattens endlich zeigt an, dass die Phosphorescenz erregt wird durch Strahlen, die sich, sehr nahe der Röhrenaxe parallel, von der Seite der Kathode her nach der positiven Seite hin ausbreiten.

Dass die geradlinige Ausbreitungsrichtung nicht als vollkommen coincident mit der Richtung der Axen in den cylindrischen Stücken bezeichnet werden kann, folgt aus der vorhin angegebenen Thatsache, dass die Fläche nach der positiven Seite sich ein wenig über den Durchschnitt des negativen Schenkels der Biegung mit dem positiven Schenkel erstreckt.

Die Beobachtungen an einem weiter unten zu beschreibenden Gefässe ergeben, dass die Abweichung der Strahlen von der Axenrichtung rings um das ganze Bündel nach allen Seiten gleichmässig stattfindet. Daraus ergibt sich, dass die Strahlen des positiven Lichts nicht untereinander parallel verlaufen, sondern dass sie ein konisches Büschel von schwacher Apertur mit kreisförmigem Querschnitt bilden.

Wir sehen die Phosphorescenzflächen an den Biegungen somit an als die leuchtenden Durchschnitte der die negativen Schenkel der Biegung durchfluthenden Lichtsäule mit der Gefäßwand, und wir sind im Ganzen zu folgender Anschauung von dem positiven Lichte in cylindrischen, stark evaucirten Röhren gelangt:

Das positive Licht stark verdünnter Gase besteht aus geradlinigen Strahlen, die sich von der negativen nach der positiven Seite fortpflanzen. Die Strahlen bilden ein schwach konisches Büschel, dessen Axe die Mittelaxe des Cylinderrohres ist; wo dieses Büschel die Gefäßwand schneidet, erregen

die der Wand unmittelbar anliegenden Theile der Strahlen in ihr Phosphorescenzlicht.

Die in diesen Eigenschaften liegende Analogie zwischen den Strahlen des positiven Lichts und den Kathodenstrahlen ist in die Augen springend. Ich untersuchte, ob diese Analogie nicht bis zur Negation einer dem positiven Lichte bisher stets zugeschriebenen, charakterisirenden Eigenschaft ginge: nach den bisherigen Angaben schlägt das positive Licht stets den kürzesten Weg von seiner der Kathode zugekehrten Grenze nach der Anode ein; während das Kathodenlicht seine Strahlen unabhängig von der Lage der Anode ausbreitet, sei der Verlauf des positiven Lichts von der Anodenlage wesentlich bedingt.

Gefäße von der durch Fig. 15 Taf. I angedeuteten Form dienten zur Prüfung, ob das Verhalten des positiven Lichts in der That den bisherigen Auffassungen entspricht. Das ganze Gefäß ist mit Ausnahme der ellipsoidischen Electrodenbehälter *A* und *B* aus einem und demselben Rohrstücke gefertigt. Beim Aneinandersetzen der einzelnen Theile bei α , β , γ wurde darauf geachtet, dass an den Zusammensetzungsstellen keine Erweiterungen oder Verengerungen des Röhrenlumens eintreten.

In einem concreten Falle war das Gefäßrohr 1 cm weit, die Distanzen zwischen den Stellen α und β , β und γ betragen 6 cm, die blindsackförmigen Fortsetzungen x reichten jede 2 cm über die Mündung des im rechten Winkel angesetzten Rohres hinaus.

Ist die Röhre stark evaciirt, und functionirt *B* als Kathode, so erhält man (Fig. 16 Taf. I) das folgende Erscheinungsbild der Entladung:

Das positive Licht (bei dieser Dichte lila und bei der stärksten Evacuation blau) breitet sich von der Mündung des Kathodengefäßes *B* durch den Schenkel *1* aus, bis seine geradlinigen Strahlen an die Wand der ersten Biegung stossen und (bei *b*) eine grüne Phosphorescenzfläche von der früher beschriebenen Form hervorrufen. Kurz hinter der Biegung zeigt das positive Licht ein schräggestelltes Helligkeitsmaximum, das nach der negativen Seite hin gut be-

grenzt ist und sehr schnell abfällt, während nach der positiven Seite hin die Helligkeit sehr allmählich geringer wird; die im Schenkel 2 verlaufenden positiven Strahlen erreichen bei γ den Schenkel 3, biegen aber nicht sogleich nach der Axe von 3 um, sondern setzen sich als ein rings wohlbegrenztes, schwach konisches, zur Axe von 2 symmetrisches Büschel bis zu der der Mündung γ gegenüberliegende Wandstelle von 3 fort; der Durchschnitt dieser Stelle mit dem aus γ hervortretenden Büschel erscheint als eine helle, ringsum scharf begrenzte, grüne Phosphoreszenzfläche.

Neben dem Büschel findet sich in 3 wieder ein neues Maximum des positiven Lichts, von dem Büschel durch einen matt erhellten Zwischenraum getrennt. Das Maximum ist, wie das erste, nach der negativen Seite convex, die Helligkeit nach derselben Seite rasch, nach der positiven Seite allmählich abfallend, — also ganz das Bild der schalenförmigen nach der Kathode gekehrten Grenze einer positiven Schicht; die Axe des Schalenmaximums fällt hier auch zusammen mit der Mittelaxe von 3. Der neben dem aus γ hervortretenden Büschel liegende blinde Fortsatz x bleibt völlig leer und lichtlos. Ganz identische Erscheinungen zeigen sich bei β und α ; auch hier treten wohlumgrenzte Büschel hervor, die sich bis zu der der Mündung gegenüberliegenden Wand verlängern und da, wo sie dieselbe schneiden, scharfumgrenzte Phosphoreszenzflächen erzeugen. Auf jedes Büschel bei β und α folgt ein symmetrisch zur Axe des Rohrstücks gestelltes positives Maximum; auf das Büschel, das an der Biegung bei α eine grüne Fläche erzeugt, wieder ein schräg gestelltes Maximum des positiven Lichts. Die blinden Fortsätze x bleiben überall leer und dunkel.

Wird nun die Stromrichtung umgekehrt, so bietet die Entladung das folgende Bild (Taf. I Fig. 17):

Das an der Mündung von 6 beginnende positive Licht erregt an der Biegung bei α eine grüne Fläche, deren scharf begrenzte Seite aber jetzt umgekehrt wie vorher gerichtet ist: nach 5 statt wie vorher nach 6. Hinter der Biegung liegt wieder ein schräges positives Maximum, das nach der

negativen Seite scharf abfällt; die positiven Strahlen in 5 biegen nicht bei α nach dem Rohr 4 um, sondern verlängern sich mit abnehmender Dichte immer mehr in den Fortsatz X hinein, bis sie denselben vollständig erfüllt haben; am geschlossenen Ende von X tritt alsdann grüne Phosphorescenz auf; hingegen zeigt sich jetzt keine Phosphorescenz an dem der Mündung α gegenüberliegenden Stücke von 5. Am Eingang von 4 liegt wieder ein schaliges positives Maximum, über dem das Bündel in 5 deutlich gesondert verläuft. Dieselben Erscheinungen treten an allen entsprechenden Stellen des Gefäßes auf, wie die Figur es andeutet: das positive Licht schlägt auch bei β und bei γ nicht den kürzesten Weg zur Anode, also mit Umgehung der Fortsätze ein, sondern dehnt sich bis an das Ende der Fortsätze aus und erregt hier Phosphorescenz. Die letztere fehlt, wie gegenüber α , auch gegenüber β und γ .

Die Versuche zeigen somit: Wie das Kathodenlicht breitet auch das positive Licht mit wachsender Gasverdünnung sich in gerader Richtung soweit aus, als die Raumverhältnisse des Entladungsgefäßes es gestatten; es erfüllt jeden Raum, der in der Richtung seiner Strahlen, ohne eine feste Wand schneiden zu müssen, erreicht werden kann, auch wenn der Weg zu diesem Raum und bis zu seiner Begrenzung abweicht von dem kürzesten Wege nach der Anode.

Berlin, den 20. October 1879.

VI. Ueber die Glühscheinungen an Metallelectroden innerhalb einer Wasserstoffatmosphäre von verschiedenem Drucke; von O. Lohse.

Das Bestreben, die Verhältnisse im Kleinen nachzuahmen, welche auf den im Glühzustande befindlichen Weltkörpern herrschen, führte mich bereits zu Anfang des Jahres 1876 zu einer Reihe von Experimenten, die ich anderer Arbeiten wegen habe bisher nicht fortsetzen können, über

welche ich aber nicht länger zögern möchte, einige allgemeine Angaben zu machen.

Der Apparat, dessen ich mich bediente, bestand aus einer Gasentwickelungsvorrichtung, einem Gasreservoir, einer Geissler'schen Quecksilberluftpumpe, einem grossen Funkeninductor, einer Batterie von vier Leydener Flaschen, einem Wagner'schen Hammer, den nöthigen Bunsen'schen Elementen und einer Anzahl von Versuchsröhren.

Ich begann die Versuche mit Wasserstoff und Magnesium, zwei Stoffen, von denen der erstere im ganzen Weltraume verstreut ist und gewissermassen das Verdünnungsmittel für die Dämpfe der anderen Elementarkörper, insbesondere der Metalle bildet, der zweite ebenfalls eine weite Verbreitung hat und sich in den äusseren atmosphärischen Schichten der Weltkörper kenntlich macht.

Es wurden zur Herstellung der beiden Electroden zwei Stücke Magnesiumband an Metallstöpseln leitend befestigt, die luftdicht in die gläserne Versuchsröhre eingeschliffen waren. Die letztere bestand aus einem Mittelstück von Kugelform und zwei diametral gegenüberstehenden Röhrenansätzen für die Stöpel mit den Electroden. Der eine Röhrenansatz war etwas länger als der andere und hatte eine seitliche Abzweigung für Zuleitung des Gases. Das Wasserstoffgas wurde mittelst Zink und verdünnter Schwefelsäure, beide in möglichst reinem Zustande, hergestellt und durch concentrirte Schwefelsäure getrocknet.

Das Gasreservoir war aus zwei horizontal hintereinander liegenden cylindrischen Glasgefassen gebildet, welche durch einen Glashahn getrennt, und deren Enden durch weitere zwei Glashähne abgeschlossen waren. Der Inhalt des ersten Cylinders diente zum Auswaschen der atmosphärischen Luft aus der Luftpumpe, der Inhalt des zweiten zur Ausführung des Experiments, resp. zur Füllung der Versuchsröhre mit Wasserstoff.

Nachdem alle ziemlich umständlichen Arrangements, deren detaillierte Beschreibung ich an dieser Stelle übergehe, getroffen waren, begann ich die Beobachtungen bei einem Drucke des Wasserstoffgases von 45 mm und einem Abstande

der Magnesiumelectroden von ca. 5 mm. Es verflüchtigte sich bei diesem Drucke unter Einwirkung des Inductors, nur wenig Magnesium in der Röhre. Bei 12 mm Druck waren die grünen Ballen der Magnesiumdämpfe, welche vorher nur die Spitzen der Electroden eingenommen hatten, auch auf anderen Stellen derselben zu sehen.

Bei 4 mm Druck fand eine beträchtliche Entwicklung von grünleuchtenden Magnesiumdämpfen statt, was einen prächtigen Anblick gewährte. Bei 2 mm Druck wurde die grüne Farbe der Magnesiumdämpfe blasser und bei 1 mm war sie ganz verschwunden, während blaue Sternchen auf den Electroden sichtbar wurden. Bei einem Drucke des Wasserstoffs von $\frac{1}{2}$ mm war die Erscheinung höchst glänzend. Grosse blaue Funken sprangen hin und her, der mittlere Theil der Röhre leuchtete intensiv roth, während die Färbung nach den Enden der Versuchsröhre hin blau war.

Die Erscheinung mit dem Spectroskop betrachtet, zeigte die Wasserstofflinien sehr hell, und war die violette Magnesiumlinie besonders intensiv, während die Linien im Grün schwächer erschienen. Bei noch weiterer Verdünnung sprang der Funken nur noch manchmal und mit verhältnissmässig starkem Geräusch über, das rothe Licht in der Mitte der Röhre nahm dabei einen immer kleineren Raum ein. Wurde nun Wasserstoff aus dem Reservoir zugelassen, bis 1 mm Druck entstand, so war eine Entwicklung von Magnesiumdämpfen nicht zu bemerken, die leuchtende Röhre zeigte eine Menge unbekannter Linien; bei einer Erhöhung des Wasserstoffdruckes auf 2, 7 und 25 mm Druck wollten sich die Magnesiumdämpfe nicht entwickeln, sie zeigten sich sofort nach einmaliger Evacuirung mittelst der Luftpumpe, wodurch der Druck auf 5 mm reducirt wurde.

Bei sehr hohem Drucke des Wasserstoffs, ungefähr $\frac{3}{4}$ Atmosphäre, und Electrodenabstand von nur 1 mm beschränkte sich die Glüherscheinung auf einen kleinen, intensiv hellen Flammenbogen, dessen Spectrum die Wasserstoff- und Magnesiumlinien mit besonderem Glanze zeigte. Die F -Linie war breit und verschwommen, $H\gamma$ zu einer breiten Bande erweitert. C erschien am wenigsten verändert.

Wenn die Versuchsröhre mit atmosphärischer Luft von 1 mm Druck angefüllt wurde, so erschien ein prächtig grünes Licht an den Electroden, welches etwas erblasste, sobald der Funke bei abgestellter Luftpumpe längere Zeit durchgeschlagen hatte. Dasselbe regenerirte sich, sobald die Versuchsröhre wieder mit dem grösseren Vacuum in Verbindung gebracht wurde. Auf den Electroden sah man blaue Sternchen, welche von grünen Magnesiumdämpfen umgeben waren.

Das nächste Metall, welches Verwendung fand, war Zink. Die Dämpfe des Zinks bildeten sich nicht so leicht wie die des Magnesiums, sie leuchteten anfangs blau, bei weiterer Druckverminderung weiss. Die nach dem Blau verlaufenden Banden des Kohlenwasserstoffs wurden neben den Zinklinien im Spectroskop wahrgenommen.

Das Spectrum des innerhalb Wasserstoff glühenden Eisendampfes ist wesentlich verschieden von dem, welches entsteht, wenn der Funken in Luft überspringt. Unter sonst gleichen Umständen erscheinen bei der Erhitzung des Eisens in Wasserstoff weniger Linien als in Luft, auch gehen die Entladungen geräuschloser vor sich. Die beträchtliche Affinität des Eisens zum Sauerstoff dürfte hierfür wohl die Ursache bilden. Im Wasserstoff ist das Spectrum des glühenden Eisendampfes verschieden, jenachdem der Druck verschieden ist. Bei geringem Drucke zeichnet sich eine gelbgrüne Linie, die sonst nicht besonders hervortritt, durch ihren Glanz aus, während andere Linien unter diesen Verhältnissen an Intensität abnehmen. Die Kohlenwasserstoffbanden wurden wie beim Zink beobachtet.

Cadmium ist sehr leicht zu verflüchtigen, daher hatte sich bei seiner Verwendung die Versuchsröhre sehr bald mit einem Metallspiegel¹⁾ bedeckt. Bei 10 mm Druck des Wasserstoffs erschien der glühende Cadmiumdampf in blaugrünem Lichte, unter geringerem Drucke bildeten sich weisslich grüne Funken. Die hellen Metalllinien im Spectrum waren sehr glänzend, nebenher zeigten sich die Kohlenwasserstoffbanden.

1) Es wäre von Interesse, die Lichtabsorption derartiger dünner Metallspiegel, die sich unter den oben beschriebenen Verhältnissen von jedem Metall leicht erhalten lassen, specieller zu untersuchen.

Kupfer gab folgende Erscheinungen im Wasserstoff: Bei 95 mm Druck hatte das zwischen den Electroden vorhandene Lichtband tiefrothe Färbung. Im Spectrum erschienen die Wasserstofflinien, und unter ihnen *C* ganz besonders intensiv. Auf den Electroden bildeten sich kleine grünleuchtende Ballen. Bei 38 mm Druck war die Erscheinung im wesentlichen noch dieselbe, sie veränderte sich indess total bei einer weiteren Reduction des Druckes auf 4 mm, wobei die Electroden ihrer ganzen Länge nach von weisslichem Lichte umgeben waren. Bei 3 mm Druck erschienen die Kupferdämpfe nicht mehr so ausgesprochen grün, sondern mehr weisslich, bei 1 mm Druck wurde das Licht zwischen den Electroden bläulich, und bei $\frac{1}{2}$ mm schlug der Funke nicht mehr continuirlich durch, und es erschien zwischen den Electroden momentweise rothes Licht.

Für den folgenden Versuch wählte ich die eine Electrode von Zink, die andere von Kupfer. Unter dem höchsten Druck, welcher durch das Wasserstoffreservoir gegeben werden konnte (ca. $\frac{3}{4}$ Atmosphäre) erschienen ungemein viele und helle Metalllinien im Spectrum. Bei 140 mm Druck war der Zwischenraum zwischen den beiden Electroden durch einen tiefrothen Lichtbogen ausgefüllt. Auf dem Kupfer erschienen grüne, auf dem Zink blaue Flämmchen. Von den Wasserstofflinien war *C* besonders intensiv. Bei 65 mm Druck trat das rothe Band zwischen den Electroden nur noch zeitweilig auf, und war das Spectrum der Erscheinung nicht mehr so glänzend wie bei hohem Druck. Bei 18 mm Druck traten die Kohlenwasserstofflinien im Spectrum der leuchtenden Röhre auf, hingegen fehlten die Metalllinien gänzlich. An den Polen war ein weitreichendes Glimmlicht. Bei 5 und 3 mm Druck war die ganze Röhre mit weisslichem Lichte erfüllt, und konnten im Spectrum nur die Kohlenwasserstofflinien gesehen werden. Bei 1 mm Druck bildeten sich wieder Metalldämpfe, und erfolgten die Entladungen mit Geräusch. Bei $\frac{1}{2}$ mm Druck schlug der Funke kaum noch durch.

Ich verwendete noch Electroden von Antimon und Electroden von Wismuth. Die leuchtenden Ballen des ersten Metalles, welche in verdünntem Wasserstoff sich bildeten,

waren rosa gefärbt, der reichlich sich bildende Metallbeschlag an der Glaskugel liess grünes Licht durch.

Bei Wismuth war die eine Electrode rasch heruntergeschmolzen. Ein Metallgemisch aus neun Metallen, als Silber, Kupfer, Zink, Blei, Zinn, Antimon, Wismuth, Aluminium und Magnesium, zu Electroden verwandt, entsprach nicht den gehegten Erwartungen. Ich hatte gehofft, ein Spectrum mit vielen hellen Linien zu erhalten, indess schienen hauptsächlich nur die flüchtigen Metalle in's Glühen zu kommen.

Von besonderem Interesse schien es mir, noch den Kohlenstoff auf die beschriebene Weise zu untersuchen, dessen Gegenwart in manchen Himmelskörpern unzweifelhaft angedeutet ist, auch wünschte ich zu erfahren, ob Kohlenstoffdampf, wenn derselbe bei Gegenwart von Wasserstoff in's Glühen versetzt wird, dieselben Linien im Spectrum zeigt, wie die Kohlenstoffverbindungen. Bei 45 mm Druck erschien zwischen den beiden ungefähr 1 mm von einander entfernten Kohlenspitzen ein grünliches, kometenfarbiges Licht. Im Spectrum waren die einseitig verwaschenen Banden zu sehen, wie sie Kohlenwasserstoffe unter gewissen Bedingungen zeigen. Die intensivsten Bandenanfänge waren in Linien auflösbar.

Bei 13 mm Druck erschienen die Banden nicht mehr so intensiv, bei 2 mm Druck waren nur noch schwache Linien zu sehen. Das Licht an den Kohlenspitzen war bei hohem Drucke grün, bei niedrigem Drucke mehr bläulich.

Die wenigen vorstehend beschriebenen Versuche erscheinen mir insofern von Interesse, als sie quantitativ eine Abhängigkeit der Metalldampfbildung von dem Dichtigkeitsgrade des die Electroden umgebenden Gases bei ungefähr gleicher Stärke des electrischen Stromes erkennen lassen, auch zeigen sie, dass bei fortschreitender Verdünnung des Wasserstoff's die Leuchtkraft der Metalldämpfe in den brechbareren Theilen des Spectrums zunimmt, erfahrungsgemäss das Anzeichen erhöhter Temperatur. — Es wäre erwünscht, diese Versuche noch auf andere Metalle auszudehnen und die Erscheinungen mit Hülfe des Spectroskops sowohl auf dem messenden als photographischen Wege genauer zu studiren.

Potsdam, im August 1880. —

VII. *Bemerkung zu dem Aufsatze von Riecke,
„Ueber die electricischen Elementargesetze“;
von H. Lorberg in Strassburg.¹⁾*

Das Weber'sche Grundgesetz für die gegenseitige Wirkung zweier bewegter Electricitätstheilchen genügt bekanntlich dem Princip der Energie, nach welchem in jedem sich selbst überlassenen System die von den sämmtlichen inneren Kräften in der Zeit dt geleistete Arbeit das vollständige zeitliche Differential einer nur von dem augenblicklichen Zustand des Systems abhängenden Function $-F$, der Energie des Systems, ist. Nach dem Weber'schen Grundgesetz ist nämlich die zwischen zwei Electricitätstheilchen e, e' wirksame electrodynamische Kraft nach ihrer Verbindungsline r gerichtet und, wenn wir mit $\frac{D}{dt}$ eine von der Bewegung beider Theilchen herrührende Änderung bezeichnen, gleich:

$$\frac{ee'}{\pi^2} \left[\frac{2}{r} \frac{D^2 r}{dt^2} - \frac{1}{r^3} \left(\frac{Dr}{dt} \right)^2 \right],$$

folglich, wenn wir die in der Zeit dt geleistete Arbeit mit A bezeichnen:

$$(1) \quad \frac{A}{dt} = \frac{ee'}{\pi^2} \left[\frac{2}{r} \frac{D^2 r}{dt^2} - \frac{1}{r^3} \left(\frac{Dr}{dt} \right)^2 \right] \frac{Dr}{dt} = \frac{D}{dt} \left[\frac{ee'}{\pi^2} \frac{1}{r} \left(\frac{Dr}{dt} \right)^2 \right],$$

also ist die Energie des Systems der zwei Electricitäts-theilchen:

$$(2) \quad F = - \frac{ee'}{\pi^2} \frac{1}{r} \left(\frac{Dr}{dt} \right)^2.$$

Hiernach muss auch die gesammte Arbeit der zwischen zwei bewegten und ihre Intensität ändernden Stromelementen wirkenden — ponderomotorischen und electromotorischen — Kräfte, falls man diese Kräfte aus den gegenseitigen Wirkungen der in den Stromelementen fliessenden Electricitätstheilchen ableitet, — die einzige Grundlage, auf welcher man, solange man die Vorstellung eines wirklichen Stromes festhält, auf diese Kräfte die Gesetze der Mechanik anwenden kann, — das vollständige zeitliche Differential einer von dem augenblicklichen Zustand dieser Stromelemente abhängigen

1) Riecke, Wied. Ann. 11. p. 278. 1880.

Function sein. Mit dieser selbstverständlichen Schlussfolgerung steht eine Behauptung von Riecke auf p. 301 des in der Ueberschrift erwähnten Aufsatzes — wenigstens ihrem Wortlaut nach — in Widerspruch. Derselbe berechnet nämlich nach dem Weber'schen Grundgesetz die Arbeit der ponderomotorischen Kräfte A_P und die Arbeit $A_E, A_{E'}$ der electromotorischen Kräfte E, E' , welche auf die Stromelemente ds, ds' wirken, gesondert; es ergibt sich, wenn wir mit $\frac{\delta}{dt}$ die von der relativen Bewegung der beiden Stromelemente herrührende zeitliche Änderung, mit p eine nach dem Weber'schen Grundgesetz = 1 zu setzende Constante bezeichnen:

$$(a) \frac{A_P}{dt} = \frac{8}{\pi^2} JJ' ds ds' \left[-\frac{\delta}{dt} \left(\frac{1}{r} \frac{dr}{ds} \frac{dr}{ds'} \right) + \frac{d}{ds} \left(\frac{1}{r} \frac{dr}{ds'} \frac{\delta r}{dt} \right) + \frac{d}{ds'} \left(\frac{1}{r} \frac{dr}{ds} \frac{\delta r}{dt} \right) \right]$$

$$(b) \left\{ \begin{array}{l} \frac{A_E}{dt} = \frac{8}{\pi^2} J \frac{dJ'}{dt} ds ds' \cdot \frac{1}{r} \frac{dr}{ds} \frac{dr}{ds'} \\ + \frac{8}{\pi^2} JJ' ds ds' \left[\frac{\delta}{dt} \left(\frac{1}{r} \frac{dr}{ds} \frac{dr}{ds'} \right) - \frac{d}{ds} \left(\frac{1}{r} \frac{dr}{ds'} \frac{\delta r}{dt} \right) + p \frac{d}{ds'} \left(\frac{1}{r} \frac{dr}{ds} \frac{\delta r}{dt} \right) \right] \\ \frac{A_{E'}}{dt} = \frac{8}{\pi^2} J' \frac{dJ}{dt} ds ds' \cdot \frac{1}{r} \frac{dr}{ds} \frac{dr}{ds'} \\ + \frac{8}{\pi^2} JJ' ds ds' \left[\frac{\delta}{dt} \left(\frac{1}{r} \frac{dr}{ds} \frac{dr}{ds'} \right) + p \frac{d}{ds} \left(\frac{1}{r} \frac{dr}{ds'} \frac{\delta r}{dt} \right) - \frac{d}{ds'} \left(\frac{1}{r} \frac{dr}{ds} \frac{\delta r}{dt} \right) \right] \end{array} \right.$$

woraus noch:

$$(c) \left\{ \begin{array}{l} \frac{A_E + A_{E'}}{dt} = \frac{8}{\pi^2} \frac{d(JJ')}{dt} \cdot \frac{1}{r} \frac{dr}{ds} \frac{dr}{ds'} \\ + \frac{8}{\pi^2} JJ' ds ds' \left[2 \frac{\delta}{dt} \left(\frac{1}{r} \frac{dr}{ds} \frac{dr}{ds'} \right) + (p-1) \left[\frac{d}{ds} \left(\frac{1}{r} \frac{dr}{ds'} \frac{\delta r}{dt} \right) + \frac{d}{ds'} \left(\frac{1}{r} \frac{dr}{ds} \frac{\delta r}{dt} \right) \right] \right] \end{array} \right.$$

also die ganze Arbeit an beiden Stromelementen:

$$(3) \left\{ \begin{array}{l} \frac{A}{dt} = \frac{A_P + A_E + A_{E'}}{dt} = \frac{8}{\pi^2} \frac{d(JJ')}{dt} \cdot \frac{1}{r} \frac{dr}{ds} \frac{dr}{ds'} \\ + \frac{8}{\pi^2} JJ' ds ds' \left[\frac{\delta}{dt} \left(\frac{1}{r} \frac{dr}{ds} \frac{dr}{ds'} \right) + p \left[\frac{d}{ds} \left(\frac{1}{r} \frac{dr}{ds'} \frac{\delta r}{dt} \right) + \frac{d}{ds'} \left(\frac{1}{r} \frac{dr}{ds} \frac{\delta r}{dt} \right) \right] \right] \end{array} \right.$$

Aus dem letztern Ausdruck zieht Riecke (p. 301) folgenden Schluss: „Dem von C. Neumann in seinem Werke „Die electrischen Kräfte“ aufgestellten Prinzip zufolge muss aber in jedem sich selbst überlassenen System die Summe der ponderomotorischen und electromotorischen Arbeiten electrodynamischen Ursprungs für sich allein gleich einem vollständigen Differential sein. Diese aus dem Prinzip

der Erhaltung der Energie fliessende Forderung kann durch den vorstehenden Werth von A nur erfüllt werden, wenn $p = 0$ ist.“ Der Widerspruch dieser Behauptung mit der Gleichung (1) lässt sich nur dadurch erklären, dass Riecke nach dem Vorgange von C. Neumann unter der Function, deren Differential die Arbeit sein soll, etwas anderes versteht, als was in dem mechanischen Princip der Energie mit dem Namen der Energiefunction bezeichnet wird. Dem letztern Begriff zufolge ist nämlich der Ausdruck (3), wenn man darin nach dem Weber'schen Gesetz $p = 1$ setzt, in der That ein vollständiges Differential. Um dies nachzuweisen, mögen $e = \pm h ds$, $e' = \pm h' ds'$ die in den zwei Stromelementen fliessenden positiven und negativen electrischen Massen bezeichnen, $\pm u$ und $\pm u'$ ihre Geschwindigkeiten, $hu = J$ und $h'u' = J'$ die Stromintensitäten; der Werth von $-F$ in (2), bezogen auf die Massen $+e$, $+e'$, also das Potential dieser Massen, werde mit V_{++} bezeichnet, und es werde abkürzend $V_{++} + V_{+-} = V_{\pm\pm}$ gesetzt; wir haben dann in der Gleich. (1) $\frac{D}{dt} = \frac{\delta}{dt} \pm u \cdot \frac{d}{ds} \pm u' \cdot \frac{d}{ds'}$ zu setzen, also:

$$4) \quad \begin{cases} V_{\pm\pm} = \frac{ds ds'}{\pi^2} hh' \cdot \frac{1}{r} \left[\left(\frac{\delta r}{dt} + u \frac{dr}{ds} + u' \frac{dr}{ds'} \right)^2 - \left(\frac{\delta r}{dt} + u \frac{dr}{ds} - u' \frac{dr}{ds'} \right)^2 \right] \\ = \frac{4}{\pi^2} ds ds' h h' u' \cdot \frac{1}{r} \frac{dr}{ds'} \left(\frac{\delta r}{dt} + u \frac{dr}{ds} \right) = \frac{4}{\pi^2} ds ds' J J' h \cdot \frac{1}{r} \frac{dr}{ds'} \left(\frac{\delta r}{dt} + u \frac{dr}{ds} \right) \end{cases}$$

ebenso:

$$(4a) \quad V_{-\pm} = \frac{4}{\pi^2} ds ds' J J' h \cdot \frac{1}{r} \frac{dr}{ds'} \left(-\frac{\delta r}{dt} + u \frac{dr}{ds} \right).$$

$$(4b) \quad V_{\pm+} = \frac{4}{\pi^2} ds ds' J J' h \cdot \frac{1}{r} \frac{dr}{ds} \left(\frac{\delta r}{dt} + u' \frac{dr}{ds'} \right).$$

$$(4c) \quad V_{\mp-} = \frac{4}{\pi^2} ds ds' J J' h \cdot \frac{1}{r} \frac{dr}{ds} \left(-\frac{\delta r}{dt} + u' \frac{dr}{ds'} \right), \quad \text{woraus:}$$

$$(5) \quad V_{\pm\pm} + V_{-\pm} = V_{\pm+} + V_{\mp-} = \frac{8}{\pi^2} ds ds' J J' \cdot \frac{1}{r} \frac{dr}{ds} \frac{dr}{ds'} = P,$$

wo P , die Summe der Potentiale der 4 Massenpaare, das sogenannte Potential der 2 Stromelemente ist. Die ganze Änderung $\frac{D}{dt}$ dieser 4 Potentiale besteht nur aus 3 Theilen; die Änderung infolge der Geschwindigkeitsänderung ist:

$$\frac{du}{dt} \frac{d}{du} (V_{+\pm} + V_{-\pm}) + \frac{du'}{dt} \frac{d}{du'} (V_{\pm+} + V_{\pm-}) \\ = \frac{dJ dP}{dt dJ} + \frac{dJ' dP}{dt dJ'} = \frac{8}{x^2} ds ds' \frac{d(JJ')}{dt} \cdot \frac{1}{r} \frac{dr dr}{ds ds'};$$

die Änderung infolge der Bewegung der Stromelemente ist:

$$\frac{\delta}{dt} (V_{+\pm} + V_{-\pm}) = \frac{\delta P}{dt} = \frac{8}{x^2} ds ds' JJ' \frac{\delta}{dt} \left(\frac{1}{r} \frac{dr dr}{ds ds'} \right);$$

die Änderung infolge der Strömung ist:

$$u \frac{d}{ds} (V_{+\pm} - V_{-\pm}) + u' \frac{d}{ds'} (V_{\pm+} - V_{\pm-}) \\ = \frac{8}{x^2} ds ds' J' h u \frac{d}{ds} \left(\frac{1}{r} \frac{dr \delta r}{ds' dt} \right) + \frac{8}{x^2} ds ds' J h u' \frac{d}{ds'} \left(\frac{1}{r} \frac{dr \delta r}{ds dt} \right) \\ = \frac{8}{x^2} ds ds' JJ' \left[\frac{d}{ds} \left(\frac{1}{r} \frac{dr \delta r}{ds' dt} \right) + \frac{d}{ds'} \left(\frac{1}{r} \frac{dr \delta r}{ds dt} \right) \right].$$

Die Summe dieser drei Änderungen gibt aber den Werth auf der rechten Seite der Gl. (3), wenn man darin $p=1$ setzt; dieser Ausdruck ist also in der That der vollständige zeitliche Differentialquotient einer lediglich von dem augenblicklichen Zustand der zwei Stromelemente abhängenden Function, indem diejenigen Glieder, welche nach Riecke wegfallen müssten, die Änderung der Function infolge der Strömung ausdrücken. Nur ist diese Function nicht das Potential P der zwei Stromelemente, sondern die Summe der vier Potentiale je zweier der das Stromelement constituirenden strömenden Massen, welche Summe ungeachtet der Gl. (5) hier nicht $= P$ gesetzt werden darf, weil in ihr für je zwei Massen $e, e' r$ zwar in dem betrachteten Moment denselben Werth hat, aber für jedes Paar eine andere Function der Zeit ist; will man dies in mathematischer Form ausdrücken, so kann man den Werth von r für ein bestimmtes Paar mit r_{ab} bezeichnen und erhält dann:

$$\frac{A}{dt} = \frac{D}{dt} \sum \frac{h k'}{x^2} ds ds' \cdot \frac{1}{r_{ab}} \left(\frac{\partial r_{ab}}{\partial t} + u_a \frac{dr_{ab}}{ds} + u_b \frac{dr_{ab}}{ds'} \right)^2,$$

wo das Summenzeichen sich auf jede der vier für ab zu nehmenden Combinationen je zweier Theilchen e, e' bezieht. Oder etwas anders ausgedrückt: die Energie des Systems zweier von constanten Strömen durchflossenen Leiter ist keine blosse Function der äussern Configuration des Systems,

d. h. der relativen Lage der zwei Leiter, sondern zugleich eine Function der in ihnen stattfindenden innern Vorgänge, d. h. Strömungen; dies ist aber auch, soviel ich sehe, der einzige Sinn, in welchem man das mechanische Prinzip der Energie, welches sich bewegende Kraftcentra voraussetzt, auf ein solches System anzuwenden berechtigt ist, so lange man die Vorstellung eines wirklichen Stromes festhält; wenn man die zwei Stromleiter lediglich als Körper betrachtet, welche nur ihre gegenseitige Lage ändern können, dagegen auf die in ihnen strömenden und wirksamen Agentien keine Rücksicht nimmt, so verliert die Anwendung jenes Princips ihren durch die Erfahrung gesicherten Boden und wird eine neue Hypothese, welche man ja allerdings aufstellen, aber nicht als eine „aus dem Prinzip der Erhaltung der Energie fließende Forderung“ bezeichnen kann. C. Neumann¹⁾, auf welchen Riecke sich beruft, sagt: „Für jedes in der Natur gegebene materielle System existirt eine durch den augenblicklichen Zustand des Systems sich bestimmende Function F von der Beschaffenheit, dass die während einer Zeit dt von den einwirkenden äusseren Kräften verrichtete Arbeit gleich ist der Summe aus der entwickelten lebendigen Kraft, der vom System ausgestossenen Wärme und dem vollständigen Differential der Function F Der analytische Ausdruck dieser Function (deren vollständiges Differential also, falls keine äusseren Kräfte einwirken, die von den inneren Kräften geleistete Arbeit angibt) wird lediglich zusammengesetzt sein aus denjenigen Grössen, welche der augenblicklichen Beschaffenheit des Systems angehören.... Die variabeln dieser Grössen sind die Parameter, welche die räumliche Lage der Leiter bestimmen, die electrischen Dichtigkeiten, die electrischen Stromstärken, ferner vielleicht irgend welche nach der Zeit gebildete Differentialquotienten dieser Grössen.“ Darin, dass zu diesen den Zustand des Systems bestimmenden Variablen nicht auch diejenigen gehören, welche die innerhalb der Leiter stattfindenden Bewegungen der eigentlich wirksamen Agentien bestimmen, oder vielmehr dass diese Bewegungen nur unter

1) C. Neumann, Die electrischen Kräfte. p. 8, 124 u. 125. 1873.

der Form der Stromstärke in die Function eingehen, darin liegt eben das Hypothetische und von dem gewöhnlichen Princip der Energie Unterscheidende der Annahme Neumann's, was aber dieser selbst ganz correct in den Worten ausspricht (p. 9): „Dass ich den hier erörterten Satz als ein Axiom, nicht aber als ein Theorem bezeichne, hat seinen Grund darin, dass wir für ein beliebiges materielles System den Inhalt des Satzes mit irgend welcher Strenge gar nicht auszusprechen im Stande sind, weil wir bei einem solchen ganz beliebigen System gar nicht zu definiren wissen, was unter dem Zustand desselben zu verstehen ist.“

Uebrigens folgt auch selbst aus der C. Neumann'schen Form des Princips der Energie nicht das Verschwinden von p in dem Ausdruck (b); denn multiplicirt man auch das dritte Glied dieses Ausdrucks mit einem Factor q , so tritt in der Gl. (3) an Stelle von p der Factor $p - q + 1$, und es würde nur dieser verschwinden müssen, also z. B. $p = 1$, $q = 2$ gesetzt werden können.

Hiernach wird man auch den zweiten Theil des folgenden Satzes, in welchem Riecke seine Betrachtung zusammenfasst, als aus einer von der gewöhnlichen abweichenden Auffassung des Princips der Energie fliessend bezeichnen müssen: „Durch das Princip der Erhaltung der Energie sind folgende Elementargesetze der ponderomotorischen und electromotorischen Wirkungen miteinander verbunden: Ampère'sches Gesetz [d. h. Beibehaltung der zwei letzten Glieder in dem Ausdruck (a)] und C. Neumann'sches electromotorisches Gesetz [d. h. $p = o$ in (b)]; oder Helmholtz'sches Potentialgesetz der ponderomotorischen Kraft [d. h. Wegfallen der zwei letzten Glieder in (a)] und Weber'sches Gesetz oder Helmholtz'sches Potentialgesetz der electromotorischen Kraft [d. h. $p = 1$ oder Wegfallen der zwei letzten Glieder in (b)].“ Das Helmholtz'sche Potentialgesetz der ponderomotorischen Kraft kann nur durch eine besondere Hypothese über die Natur der elektrischen Strömung mit dem Princip der Energie in seiner gewöhnlichen Form in Einklang gebracht werden, weil es die gesammte Arbeit (bei konstanter Stromstärke) $A = \delta P$, d. h. gleich der lediglich durch die äussere Bewegung ein-

treten den Änderung des Zustandes gibt; schreibt man es in der aus (a) folgenden Form:

$$-\frac{8}{\pi^2} JJ' ds ds' \frac{\delta}{dt} \left(\frac{1}{r} \frac{dr}{ds} \frac{dr}{ds'} \right)$$

$$= \frac{A_p}{dt} - \frac{8}{\pi^2} JJ' ds ds' \left[\frac{d}{ds} \left(\frac{1}{r} \frac{dr}{ds'} \frac{\delta r}{dt} \right) + \frac{d}{ds'} \left(\frac{1}{r} \frac{dr}{ds} \frac{\delta r}{dt} \right) \right],$$

wo A_p den Ampere'schen oder Weber'schen Ausdruck der ponderomotorischen Arbeit bedeutet, so sieht man, dass, um dem Princip der Energie in der mechanischen Form zu genügen, die zwei letzten Glieder, welche Wirkungen der Stromenden ausdrücken, wegfallen müssen; darauf deutet in der That eine von Schiller¹⁾ ausgeführte Experimentaluntersuchung hin, deren Resultat man allerdings auch durch die Maxwell'sche Annahme erklären kann, dass in der Natur überhaupt keine Stromenden, sondern nur geschlossene Ströme existieren.

Strassburg, 30. November 1880.

VIII. Clausius' Gesetz und die Bewegung der Erde im Raume; von J. Fröhlich in Budapest.

Die Geschwindigkeitskomponenten, die das electrodynamische Grundgesetz von Clausius enthält, haben nach dessen Urheber die Bedeutung absoluter Geschwindigkeiten im Raume; dies geht aus der Controverse zwischen Clausius und Zöllner²⁾ unzweifelhaft hervor, nur in Clausius' letzter Publication³⁾ werden dieselben als zur Erde relative Geschwindigkeiten angenommen.

In einer vom Sept. v. J. datirten Arbeit⁴⁾ zeigte ich, dass unter Voraussetzung absoluter Geschwindigkeiten ein geschlossener und constanter galvanischer Strom auf ein

1) Schiller, Pogg. Ann. 159. p. 456. 1876.

2) Zöllner, Wied. Ann. 4. p. 222. 1878.

3) Clausius, Wied. Ann. 10. p. 616. 1880.

4) J. Fröhlich, Wied. Ann. 9. p. 277. 1880.

freies electrisches Quantum auch dann noch wirkt, wenn der Stromträger und die freie Electricität sich auf der Erde in Ruhe befinden. Diese Kraft, bezogen auf die positive Einheit, hat den Werth:

$$(1) \quad k i' \frac{\partial \sigma}{\partial t} \int \frac{\partial^{\frac{1}{2}}}{\partial x} \cos (\sigma s') ds'.$$

Aehnliches findet statt zwischen dem freien Quantum und dem Strome.

Obiger Ausdruck enthält die nicht genau bekannte, jedenfalls aber sehr grosse absolute Geschwindigkeit $\partial \sigma / \partial t$ und muss im Vergleiche zu der bei Rowland's Versuchen beobachteten Wirkung sehr bedeutend sein.

Dieser Folgerung gegenüber macht Hr. E. Budde¹⁾ den Einwand geltend, dass infolge der absoluten Geschwindigkeit der Strom nicht nur auf äussere electrische Quanta, sondern auch auf seinen eigenen Stromträger wirkt, Scheidung der Electricität, und dadurch einen neuen stationären Zustand des Stromes hervorruft.

Aus der Form obigen Ausdrückes schliesst Hr. Budde, dass jedes Stromfadenelement sich mit der freien Electricität:

$$(2) \quad k i' ds' \frac{\partial \sigma}{\partial t} \cos (\sigma s')$$

lade; die Wirkung dieser Ladung neutralisiert diejenige der absoluten Geschwindigkeit für jeden Punkt des Leiters und des äussern Raumes.

Diesem Schluss scheint die Idee zu Grunde zu liegen, dass ein geschlossener Strom bei absoluter Ruhe dieselbe Intensität haben müsse wie in translatorischer Bewegung.

Hrn. Budde's Bemerkung, dass ein Strom, welcher auf äussere, relativ ruhende electrische Punkte wirkt, auch in seinem Innern Scheidungskräfte ausübe, ist unzweifelhaft richtig; unvollständig ist aber deren Ausführung. Es ist nur nöthig, dass man besonders einen Punkt berücksichtige, den Hr. Budde vernachlässigt, um zu Wirkungen zu kommen, die man nicht gelten lassen kann.

1) E. Budde, Wied. Ann. 10. p. 553. 1880.

Nach Hrn. Budde ist der Endzustand des Stromes: in jedem Stromfadenelement ist die Strömung $i' ds'$ vorhanden, ferner die im Leiter ruhende freie Ladung $-ki' ds'. \partial\sigma/\partial t \cdot \cos(\sigma s')$; die Wirkung auf relativ ruhende electrische Punkte verschwindet im innern und im äussern Raume. —

In einem Leiter, in dessen Innerem electromotorische, die Electricitäten bewegende Kräfte einen stationären Strom unterhalten, eine freie, electrische Ladung als im Leiter ruhend anzunehmen, wie dies Hr. Budde stillschweigend voraussetzt, widerstreitet den Elementen der Electrokinetik und allen daraufbezüglichen Erfahrungen. Selbst der Umstand, dass in Uebereinstimmung mit Clausius' Gesetz eine der Electricitäten als im Leiter ruhend angenommen werden kann, hat hier keine Geltung, da der Winkel ($\sigma s'$) zwischen der positiven Strömung in ds' und der Richtung der absoluten Bewegung σ , vom Bogen s' und der Tageszeit abhängt, und in einem geschlossenen Strome beide Arten von Electricität als Ladungen vorkommen müssen.

Im Folgenden sollen Hrn. Budde's Betrachtungen ergänzt werden unter Einführung der unumgänglich nothwendigen Voraussetzung, dass die Geschwindigkeit der inducirten Ladung in jedem Elemente gleich sei derjenigen der mit ihr gleichartigen Electricität im stationären Strome, da doch auf die Einheit beider dieselbe electromotorische Kraft wirkt.

Betrachtet man geschlossene Ströme, dann kann die Wirkung des Stromfadenelementes $i' ds'$ auf die relativ ruhende positive Einheit geschrieben werden:

$$(3) \quad \frac{\partial}{\partial x} \frac{1}{r} ki' ds' \frac{\partial \sigma}{\partial t} \cos(\sigma s').$$

Stromträger und Einheit haben die absolute Geschwindigkeit $\partial\sigma/\partial t$; demnach ist diese Wirkung gleich derjenigen einer fangirten Ladung von:

$$(4) \quad f ds' = -ki' ds' \frac{\partial \sigma}{\partial t} \cdot \frac{\cos(\sigma s')}{1 - k \left(\frac{\partial \sigma}{\partial t} \right)^2}.$$

1) Clausius, Wied. Ann. 4. p. 222. 1878.

Die infolge der Induction erzeugte reelle Ladung $f'ds'$ habe die zum Leiter relativen Geschwindigkeitskomponenten $u' v' w'$ und ausserdem die absolute Geschwindigkeit $\partial \sigma / \partial t$; die Wirkung einer solchen, auf einem geschlossenen Faden s' vertheilten und bewegten Electricität auf die relativ ruhende Einheit findet sich aus System I meiner citirten Arbeit, p. 265:

$$(5) \quad - \int f'ds' \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x} \left[1 - k \sum \frac{\partial x}{\partial t} \left(\frac{\partial x}{\partial t} + u' \frac{\partial x'}{\partial s'} \right) \right].$$

Soll dieselbe die Wirkung der fingirten Ladungen fds' neutralisiren, dann muss die Bedingung bestehen:

$$-\int fds' \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x} \left[1 - k \left(\frac{\partial \sigma}{\partial t} \right)^2 \right] = \int f'ds' \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x} \left[1 - k \left(\left(\frac{\partial \sigma}{\partial t} \right)^2 + \sum u' \frac{\partial x}{\partial t} \frac{\partial x'}{\partial s'} \right) \right].$$

Derselben genügt man durch die Gleichung:

$$(6) \quad f'ds' = ki'ds' \frac{\partial \sigma}{\partial t} \cdot \frac{\cos(\sigma s')}{1 - k \left(\left(\frac{\partial \sigma}{\partial t} \right)^2 + \sum u' \frac{\partial x}{\partial t} \frac{\partial x'}{\partial s'} \right)}.$$

Findet eine derartige Vertheilung der inducirten Ladung statt, dann übt der ruhende Strom auf äussere relativ ruhende Electricitäten keine Kraft aus, und auch im Innern des Leiters wird keine Scheidungskraft auftreten. Der Endzustand des Stromes ist wie folgt: jedes Stromfadenelement enthält eine stationäre Strömung $i'ds'$, ausserdem ist daselbst das freie Quantum $f'ds'$, das sich mit der Geschwindigkeit c' der gleichnamigen Electricität im Strome fortbewegt.

Durch den Querschnitt des Fadens fliesst während der Zeit dt das Quantum:

$$(7) \quad (i' + f') dt;$$

für einen und denselben Faden ist auch i' dasselbe, aber Werth und Vorzeichen von f' sind hauptsächlich durch $\cos(\sigma s')$ bedingt, sodass bei diesem stationären Zustande des Stromes durch jeden Querschnitt des Fadens eine andere Menge Electricität strömt, ein Umstand, der sehr complicirte Vorstellungen über die Vorgänge im stationären galvanischen Strom, dessen Träger auf der Erde ruht, involvirt.

Wir nehmen nun zwei auf der Erde ruhende, geschlossene galvanische Ströme an, deren jeder sich in obigem Endzustande befindet; die reellen Ladungen derselben sind:

$$f_1 ds_1 = k i_1 ds_1 \frac{\partial \sigma}{\partial t} \cdot \frac{\cos(\sigma s_1)}{1 - k \left(\left(\frac{\partial \sigma}{\partial t} \right)^2 + \sum u_1 \frac{\partial x}{\partial t} \frac{\partial x_1}{\partial s_1} \right)},$$

$$f_2 ds_2 = k i_2 ds_2 \frac{\partial \sigma}{\partial t} \cdot \frac{\cos(\sigma s_2)}{1 - k \left(\left(\frac{\partial \sigma}{\partial t} \right)^2 + \sum u_2 \frac{\partial x}{\partial t} \frac{\partial x_2}{\partial s_2} \right)}.$$

Infolge dieses Zustandes kann kein Strom auf Leitertheile des andern vertheilend wirken, und werden die beiden, so lange sie sich in endlicher Entfernung voneinander befinden, ihren Zustand unverändert behalten.

Man rechne nun die Kraft, welche die Strömung in ds_1 auf diejenige in ds_2 ausübt. Es treten hier vier Kräfte auf: (1) die des Stromelementes $i_1 ds_1$ auf $i_2 ds_2$; (2) die von $f_1 ds_1$ auf $i_2 ds_2$; (3) die von $i_1 ds_1$ auf $f_2 ds_2$; (4) die von $f_1 ds_1$ auf $f_2 ds_2$. Die Kraft (1) ist das Grassmann'sche Gesetz; die Summe der Wirkung von $f_1 ds_1$ und $i_1 ds_1$ auf das bewegte freie Quantum $f_2 ds_2$ ist nach Obigem nur von dessen zum Leiter s_2 relativen Bewegung abhängig, demnach genügt es, in den Systemen (I) und (II) der citirten Arbeit nur die $u_2 v_2 w_2$ enthaltenden Glieder zu berücksichtigen. Die Kraft (2) hängt hingegen auch von der absoluten Geschwindigkeit ab, da die Summe (1) + (2) nicht influenzirt und nur solche Glieder enthält, die von i_2 , d. i. ebenfalls von $u_2 v_2 w_2$ abhängen; dieselbe rechnet man aus System III). Man findet:

$$(1) = k i_1 i_2 \left[\frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x_2} \sum \frac{\partial x_1}{\partial s_1} \frac{\partial x_2}{\partial s_2} - \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial s_2} \frac{\partial x_1}{\partial s_1} \right] ds_1 ds_2,$$

$$(2) = k f_1 i_2 \left[\frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x_2} \sum \left(\frac{\partial x}{\partial t} + u_1 \frac{\partial x_1}{\partial s_1} \right) \frac{\partial x_2}{\partial s_2} - \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial s_2} \left(\frac{\partial x}{\partial t} + u_1 \frac{\partial x_1}{\partial s_1} \right) \right] ds_1 ds_2.$$

$$(3) = k i_1 f_2 \left[\frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x_2} \sum \frac{\partial x_1}{\partial s_1} u_2 \frac{\partial x_2}{\partial s_2} - u_2 \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial s_2} \frac{\partial x_1}{\partial s_1} \right] ds_1 ds_2,$$

$$(4) = k f_1 f_2 \left[\frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x_2} \sum \left(\frac{\partial x}{\partial t} + u_1 \frac{\partial x_1}{\partial s_1} \right) u_2 \frac{\partial x_2}{\partial s_2} - u_2 \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial s_2} \left(\frac{\partial x}{\partial t} + u_1 \frac{\partial x_1}{\partial s_1} \right) \right] ds_1 ds_2.$$

Die Summe (1) + (2) + (3) + (4) ist die ganze Wirkung auf die Strömung in ds_2 .

Die Ladungen $f_1 f_2$ sind den Intensitäten und der absoluten Geschwindigkeit direct proportional; letztere kann sehr gross, Hunderte von Kilometern sein, sodass im allgemeinen die damit multiplicirten Glieder bedeutenden Werth erhalten. Kehrt man den Strom in ds_1 um, dann werden u_1 und i_1 entgegengesetzt gleich, nicht aber die Kräfte (2) und (4) u. s. w.

Man findet daher, dass die Wirkung zweier Stromelemente aufeinander nicht durch das Grassmann'sche Gesetz ausgedrückt ist, dass dieselbe auch von der Tageszeit abhängen müsse und bei Umkehrung eines Stromes nicht entgegengesetzt gleich werde; bei Umkehrung beider Ströme aber nicht denselben Werth annehme. Es sind dies alles Folgerungen, die mit den Erfahrungsthatsachen in Widerspruch stehen.

Des weiteren diese Verhältnisse zu verfolgen, erscheint nicht nöthig; wenn jedoch Clausius infolge von Hrn. Budde's Arbeit diese Sache, soweit es sich um den von mir erhobenen Einwand handelt, als „abgemacht“ betrachtet, so kann man diesen Ausspruch, bis nicht das Gegentheil erwiesen wird, nur in dem Sinne gelten lassen, dass Clausius' Gesetz die absoluten Geschwindigkeiten nicht enthalten dürfe.

Sobald man jedoch in Clausius' Gesetz die Geschwindigkeiten als zur Erde relative betrachtet, wie dies auch Clausius selbst infolge meines Einwandes in seiner letzten Publication¹⁾ gethan, dann fallen diese Schwierigkeiten fort, und es stimmt auch dieses Gesetz mit Rowland's Versuch überein.

Budapest im October 1880.

1) Clausius, Wied. Ann. **10.** p. 616. 1880.

**IX. Ueber die Anwendung des Satzes vom Virial
in der kinetischen Theorie der Gase;
von H. A. Lorentz.**

In seiner bekannten Schrift „Over de continuiteit van den gas-en vloeistofstoestand“¹⁾ hat Herr van der Waals die Modificationen betrachtet, welche in der Beziehung zwischen Volumen, Druck und Temperatur eines Gases einerseits wegen der molecularen Attraction, andererseits wegen der Grösse der Moleküle angebracht werden müssen. Die Berücksichtigung beider Umstände führte ihn zu der Gleichung:

$$(1) \quad \left(p + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = R(1 + \alpha t),$$

wo mit p , v , t Druck, Volumen und Temperatur, mit α der Ausdehnungscoefficient eines idealen Gases, mit R , a und b Constanten, welche von der Natur des betrachteten Gases abhängen, bezeichnet sind. Es hängt dabei a mit der Attraction, b mit der Grösse der Moleküle zusammen, und zwar bedeutet b das vierfache Molecularvolumen.

Bei der Ableitung dieser Beziehung ging Hr. van der Waals aus von der sogenannten Gleichung des Virials, wie sie zuerst von Hrn. Clausius für stationäre Bewegungen eines Molekülsystems angegeben wurde. Diese Gleichung lautet:

$$(2) \quad -\frac{1}{2} \sum (Xx + Yy + Zz) = \sum \frac{1}{2} m u^2,$$

und bedeuten dabei X , Y , Z die Componenten der auf ein Molekül mit dem Schwerpunkte (x , y , z) wirkenden Kraft, m die Masse des Moleküls, u die Geschwindigkeit seines Schwerpunktes, während die Summe beiderseits über sämtliche Moleküle ausgedehnt werden muss.

Wird bei der Berechnung des Virials $-\frac{1}{2} \sum (Xx + Yy + Zz)$ der wirkenden Kräfte nur der äussere Druck in Betracht gezogen, so erhält man die Grundgleichung für Gase in der einfachen Form $pv = R(1 + \alpha t)$. Berechnet man aber auch das Virial für die anziehenden Kräfte, welche die Moleküle

1) van der Waals, Over de continuiteit etc., Leiden, Sythoff, 1873. Beibl. 1. p. 10. 1877.

aufeinander ausüben, so findet man zu p die in (1) durch das Glied $\frac{a}{v^2}$ angedeutete Correction.

Den Einfluss der Moleculargrösse berechnet Hr. van der Waals in ganz anderer Weise.¹⁾ Es diente ihm dazu die Ueberlegung, dass durch die Ausbreitung der Moleküle der Weg, den sie zwischen aufeinander folgenden Zusammenstössen zurücklegen, verkürzt wird, und demzufolge die Anzahl der Stösse gegen die einschliessenden Wände und dadurch auch der Druck vergrössert werden.

Diese Abweichung von der zuerst benutzten Behandlungsweise scheint nicht nothwendig. Die Gleichung vom Virial ist ganz allgemein; sie gilt auch für Moleküle von merklicher Grösse, und man muss also aus derselben auch für Gase mit solchen Theilchen die Beziehung zwischen p , v und t herleiten können. Nur muss man dazu das Virial sämmtlicher Kräfte berücksichtigen, also nicht blos dasjenige des äussern Druckes und der Molecularanziehung, sondern auch das Virial der abstossenden Kräfte, welche die Theilchen während der Zusammenstösse aufeinander ausüben. Die Betrachtung dieses Virials — welches wir kurz das repulsive nennen wollen — muss das Glied b in der Gleichung (1) liefern, wenn diese Gleichung wirklich richtig ist.

Diese Bemerkung machte schon Maxwell in einer Ankündigung der Arbeit des Hrn. van der Waals²⁾; er theilte dabei das Resultat mit, zu welchem ihn eine Berechnung des repulsiven Virials geführt hatte, und welches nicht mit der Formel (1) übereinstimmte. Ich glaube nun aber nachweisen zu können, dass wirklich, wenigstens bei nicht zu grossen Dichtigkeiten des betrachteten Stoffes (und die Berechnung von van der Waals ist an eine ähnliche Beschränkung gebunden) die Betrachtung des Virials zu der mit b bezeichneten Correction führt. Angesichts des entgegengesetzten Resultates von Maxwell, und weil auch von anderer Seite die Richtigkeit der Gleichung (1) angezweifelt worden ist, hat vielleicht die Mittheilung meiner Berechnung einiges Interesse.

1) van der Waals, Over de continuiteit p. 48 1873. Beibl. 1. p. 12. 1877.

2) Maxwell, Nature. 10. p. 477.

Ich betrachte dabei die Moleküle als elastische Kugeln vom Durchmesser σ und lasse zunächst — da es sich hauptsächlich um das repulsive Virial handelt — die Anziehung ausser Acht, welche sie in der Entfernung aufeinander ausüben. In einem bestimmten Augenblick werden in der betrachteten Gasmenge verschiedene Moleküle im Zusammenstoss begriffen sein, also abstossende Kräfte erleiden, und es entsteht nun die Aufgabe, für diese das Virial — $\frac{1}{2} \Sigma (X_x + Y_y + Z_z)$ zu berechnen; der Kürze wegen soll dasselbe mit dem Buchstaben A bezeichnet werden.

Nimmt man zunächst die Grösse — $\frac{1}{2} (X_x + Y_y + Z_z)$ nur für zwei Moleküle P und Q , welche gegen einander stossen, so hat man einmal unter x, y, z die Coordinaten des Mittelpunktes von P , das andere mal diejenigen des Mittelpunktes von Q zu verstehen, und da außerdem die Componenten der auf P und der auf Q wirkenden Kraft gleich und entgegengesetzt sind, so treten in dem Beitrage, den P und Q zu der Grösse A liefern, nur die Differenzen der Coordinaten ihrer Mittelpunkte auf, sodass wirklich das gesuchte Virial mit der Grösse der Moleküle zusammenhängen wird und bei sehr kleinen Theilchen vernachlässigt werden darf. Unter der Annahme, dass während des Zusammenstosses die Theilchen nur unmerkliche Gestaltänderungen erleiden, wird der obengenannte Beitrag — $\frac{1}{2} K\sigma$, wenn K die gegenseitige Abstossung ist, und man erhält:

$$A = -\frac{1}{2} \Sigma (K\sigma),$$

wo summirt werden soll über alle diejenigen Molekülpaaire, welche im betrachteten Augenblick in dem Act des Zusammenstosses begriffen sind.

Auf den ersten Blick könnte es scheinen, als ob für die Berechnung dieser Summe eine nähere Kenntniss der Art und Weise, wie die Stösse vor sich gehen, erforderlich wäre, da hiervon die Kraft K abhängt, welche zwischen den stossenden Theilchen wirksam ist. Eine einfache Ueberlegung zeigt aber, dass man auch ohne diese Kenntniss zu einem Resultat gelangen kann.

Anstatt nämlich den Werth von A für einen bestimmten Moment zu berechnen, können wir auch den Mittelwerth für

irgend eine Zeit τ nehmen, wobei wir uns letztere sehr gross denken wollen gegenüber der Dauer eines Zusammenstosses. Wir setzen also:

$$A = -\frac{1}{2\tau} \int \Sigma(K\sigma) d\tau = -\frac{\sigma}{2\tau} \int \Sigma(K) d\tau.$$

Man sieht nun leicht ein, dass man hierfür auch schreiben darf:

$$(3) \quad A = -\frac{\sigma}{2\tau} \Sigma[\int K d\tau],$$

wobei zunächst für jeden Zusammenstoss, der in der Zeit τ abläuft, das Integral $\int K d\tau$ über die ganze Stossdauer genommen werden soll, um dann weiter für alle diese Stösse die Summe $\Sigma[\int K d\tau]$ zu bilden. Nun ist, unabhängig von der Weise, wie der Stoss vor sich geht, $\int K d\tau$ gleich dem Producte aus der Masse m eines Moleküls und der relativen Geschwindigkeit U_n in der Richtung der gemeinschaftlichen Normale, mit welcher die Theilchen gegeneinander gestossen sind. Es wird demzufolge:

$$A = -\frac{m\sigma}{2\tau} \Sigma(U_n).$$

Um nun $\Sigma(U_n)$ finden zu können, muss man die verschiedenen Zusammenstösse je nach den Umständen, unter welchen sie geschehen, in Gruppen ordnen und für jede dieser Gruppen die Anzahl der Stösse in der Zeit τ kennen. Streng genommen müsste man also hier eine Correction anbringen, wie sie von Hrn. van der Waals angegeben wurde; man hätte nämlich bei der Stosszahl die Grösse der Moleküle zu berücksichtigen. Die Sache vereinfacht sich aber, sobald man es nur mit einem kleinen Einflusse des repulsiven Virials oder der Moleculargrösse zu thun hat und sich mit einer Correction erster Ordnung zufrieden stellt. Man wird dann bei der Berechnung des kleinen repulsiven Virials die Stosszahl anwenden können, wie sie ohne die besprochene Correction berechnet wird; letztere würde ja in dem Ausdrucke für das Virial nur zu Gliedern höherer Ordnung führen. Demgemäß berechnen wir im Folgenden die Stosszahl, wie es gewöhnlich in derartigen Betrachtungen geschieht.

Es sei nun mit $f(u)du$ die Anzahl der im Gasvolumen

v enthaltenen Theilchen bezeichnet, deren Geschwindigkeit zwischen den Werthen u und $u+du$ liegt. Man betrachte weiter zunächst diejenigen Stösse, wobei die Geschwindigkeit des einen Theilchens zwischen u und $u+du$, die des zweiten zwischen u' und $u'+du'$, der Winkel zwischen den beiden Geschwindigkeiten zwischen φ und $\varphi+d\varphi$ und endlich der (spitz) Winkel, den die relative Geschwindigkeit U mit der gemeinschaftlichen Normale bildet, zwischen χ und $\chi+d\chi$ liegt. Die Anzahl dieser Stösse während der Zeit τ ist:

$$(4) \quad \frac{\pi \sigma^3 \tau}{v} f(u) du f(u') du' U \sin \varphi d\varphi \sin \chi \cos \chi d\chi.$$

Bei jedem derselben ist die früher eingeführte Grösse $U_n = U \cos \chi$, und indem man diese mit (4) multipliziert, erhält man (da $U^2 = u^2 + u'^2 - 2uu' \cos \varphi$ ist) folgenden Beitrag für $\Sigma(U_n)$.

$$(5) \quad \frac{\pi \sigma^3 \tau}{v} f(u) du f(u') du' (u^2 + u'^2 - 2uu' \cos \varphi) \sin \varphi d\varphi \sin \chi \cos^2 \chi d\chi.$$

Man findet hieraus die ganze Summe $\Sigma(U_n)$ wenn man nach χ , φ , u' und u integriert, wobei die Grenzen für χ 0 und $\frac{1}{2}\pi$, für φ 0 und π , für u und u' 0 und ∞ sind. Nur ist dabei noch zu bemerken, dass man bei dieser Integration jeden Zusammenstoss doppelt mitzählt, und dass man also nur die Hälfte des Resultates nehmen muss. Damit wird schliesslich:

$$A = - \frac{\pi m \sigma^5}{4v} \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^{\frac{1}{2}\pi} f(u) du f(u') du' (u^2 + u'^2 - 2uu' \cos \varphi) \sin \varphi d\varphi.$$

$$\sin \chi \cos^2 \chi d\chi = - \frac{\pi m \sigma^5}{6v} \int_0^\infty \int_0^\infty (u^2 + u'^2) f(u) f(u') du du'.$$

Ist nun N die Anzahl der Moleküle in dem Volumen v , $\bar{u^2}$ ihr mittleres Geschwindigkeitsquadrat, so ist:

$$\int_0^\infty f(u) du = \int_0^\infty f(u') du' = N,$$

$$\int_0^\infty u^2 f(u) du = \int_0^\infty u'^2 f(u') du' = N \bar{u^2},$$

und daraus folgt: $A = - \frac{\pi m \sigma^5}{3v} N^2 \bar{u^2}.$

Dies ist das Virial der abstossenden Kräfte. Combinirt man dasselbe mit demjenigen des äussern Druckes, welches den Werth $\frac{1}{3}pv$ hat, so gibt die Gleichung (2):

$$\frac{1}{3}pv - \frac{\pi m \sigma^3}{3v} N^2 \bar{u}^2 = \Sigma \frac{1}{3} mu^2 = \frac{1}{3} m \bar{N} u^2, \quad \text{oder:}$$

$$pv = \frac{1}{3} m \bar{N} u^2 \left(1 + \frac{\pi \sigma^3 N}{v} \right).$$

Nun ist $\frac{1}{3} \pi \sigma^3 N$ das vierfache Molecularvolumen, also was Hr. van der Waals b nennt. Es wird demnach:

$$pv = \frac{1}{3} m \bar{N} u^2 \left(1 + \frac{b}{v} \right),$$

oder wenn man $\frac{1}{1 + \frac{b}{v}} = 1 - \frac{b}{v}$ setzt, was wir um so eher thun können, als die ganze Rechnung doch nur bis auf Grössen der ersten Ordnung (wie $\frac{b}{v}$) genau ist:

$$(6) \quad p(v - b) = \frac{1}{3} m \bar{N} u^2 = R(1 + \alpha t),$$

was genau mit dem Resultate von van der Waals übereinstimmt.

Es braucht wohl kaum bemerkt zu werden, dass wenn die Moleküle sich nicht wie elastische Kugeln von unveränderlicher Grösse verhalten, wenn die Entfernung ihrer Schwerpunkte vielmehr während der Abstossung variiert, dennoch die Gleichung (6) gelten wird, wenn man nur in $b = \frac{1}{3} \pi \sigma^3 N$ unter σ eine gewisse mittlere Entfernung versteht.

Der Vollständigkeit wegen habe ich auch noch für eine Mischung zweier Gase das repulsive Virial berechnet; aus dem Resultate kann man die Beziehung zwischen p , v und t für ein derartiges Gemisch ableiten, und die Vergleichung derselben mit den Beobachtungen könnte vielleicht etwas über die gegenseitige Einwirkung verschiedenartiger Gasmoleküle lehren.

Es seien m_1 und m_2 die Massen der Moleküle der beiden Gase, σ_1 und σ_2 ihre Durchmesser, und es bezeichne σ den Abstand, den die Centra zweier verschiedenartiger Moleküle bei einem Zusammenstosse von einander haben. Verhalten sich die Moleküle wirklich wie elastische Kugeln, so ist $\sigma = \frac{1}{2}(\sigma_1 + \sigma_2)$; sind aber σ_1 , σ_2 und σ gewisse mittlere Ent-

fernungen der Schwerpunkte während der Zusammenstöße, so braucht diese Beziehung nicht nothwendig zu bestehen.

Das repulsive Virial besteht nun aus drei Theilen. Der erste A_1 gehört zu den Stössen der Theilchen erster Art; ebenso der zweite Theil A_2 zu den Stössen zwischen den Molekülen des zweiten Gases; diese beiden Grössen lassen sich ganz wie früher A berechnen. Werden mit N_1 und N_2 die Molekülzahlen der beiden Gase (im Volumen v), mit \bar{u}_1^2 und \bar{u}_2^2 die mittleren Geschwindigkeitsquadrate bezeichnet, so wird:

$$A_1 = -\frac{\pi m_1 \sigma_1^3}{3v} N_1^2 \bar{u}_1^{-2}, \quad A_2 = -\frac{\pi m_2 \sigma_2^3}{3v} N_2^2 \bar{u}_2^{-2}.$$

Der dritte Theil des Virials röhrt von den Stössen her, welche zwischen verschiedenartigen Theilchen stattfinden. Man hat für denselben zunächst die mit (3) übereinstimmende Formel:

$$A_3 = -\frac{\sigma}{2\tau} \Sigma [\int K d\tau],$$

und weiter, da für die hier betrachteten Stösse:

$$\int K d\tau = 2 \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} U_n \text{ ist,}$$

$$A_3 = -\frac{m_1 m_2 \sigma}{(m_1 + m_2) \tau} \Sigma(U_n).$$

Ist nun die Anzahl der Moleküle (im Volumen v), deren Geschwindigkeit zwischen u und $u + du$ liegt, für das erste Gas $f_1(u) du$, für das zweite $f_2(u) du$, so liefern die Stösse, wobei die Geschwindigkeit des Theilchens erster Art zwischen u und $u + du$ liegt, die des zweiten Moleküls zwischen u' und $u' + du'$, und welche übrigens unter den auch früher eingeführten beschränkenden Umständen vor sich gehen, für $\Sigma(U_n)$ den Anteil:

$$\frac{\pi \sigma^2 \tau}{v} f_1(u) du f_2(u') du' (u^2 + u'^2 - 2uu' \cos \varphi) \sin \varphi d\varphi \sin \chi \cos^2 \chi d\chi.$$

Diesen Ausdruck muss man wie früher (5) integriren; nur darf jetzt nicht mehr durch 2 dividirt werden. Schliesslich wird:

$$A_3 = -\frac{2\pi m_1 m_2 \sigma^3}{3(m_1 + m_2)v} N_1 N_2 (\bar{u}_1^{-2} + \bar{u}_2^{-2}).$$

Nach einem bekannten Satze ist für die Mischung zweier Gase $m_1 \bar{u}_1^2 = m_2 \bar{u}_2^2$; daraus folgt auch für die in A_3 vorkommende Grösse $\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} (\bar{u}_1^2 + \bar{u}_2^2)$ der nämliche Werth. Das totale repulsive Virial wird demnach:

$$A_1 + A_2 + A_3 = -\frac{\pi m_1 \bar{u}_1^3}{3v} [\sigma_1^3 N_1^2 + \sigma_2^3 N_2^2 + 2\sigma^3 N_1 N_2]$$

und die Gleichung (2) liefert:

$$\frac{2}{3} p v - \frac{\pi m_1 \bar{u}_1^2}{3v} [\sigma_1^3 N_1^2 + \sigma_2^3 N_2^2 + 2\sigma^3 N_1 N_2] = \frac{1}{2} m_1 \bar{u}_1^2 (N_1 + N_2).$$

Auch dieses Resultat lässt sich wieder auf die Form (6) bringen, wenn man:

$$b = \frac{\frac{2}{3}\pi [\sigma_1^3 N_1^2 + \sigma_2^3 N_2^2 + 2\sigma^3 N_1 N_2]}{N_1 + N_2}$$

setzt. Diese Grösse ist aber jetzt nicht mehr das vierfache Molecularvolumen, sogar wenn man $\sigma = \frac{1}{2}(\sigma_1 + \sigma_2)$ setzt.¹⁾

Zum Schluss sei mir noch eine Bemerkung gestattet über die zwischen den Molekülen thätigen anziehenden Kräfte. Wenn man in die Gleichung (2) auch das dazu gehörige Virial einführen will, gelangt man nur unter einer speciellen, von van der Waals stillschweigend gemachten Voraussetzung zu der Gleichung (1).

Man kann sich um irgend ein Gasmolectil P eine Kugel gelegt denken mit so grossem Radius, dass nur die innerhalb derselben liegenden Theilchen eine Anziehung, auf P ausüben. Die erwähnte Voraussetzung besteht dann darin, dass sich innerhalb dieser Wirkungssphäre noch sehr viele Moleküle befinden, und dass das Wirkungsgesetz der Anziehung der Art sei, dass, welche zufällige Anordnungen diese Theilchen auch haben mögen, dennoch ohne merklichen Fehler die Kugel als mit homogener Materie gefüllt angesehen werden darf, und also auf P keine Kraft wirkt. Aus dieser Voraussetzung folgt dann erstens, dass die Geschwindigkeit zweier

1) Van der Waals (Archives Néerlandaises, T. 12. p. 217) hat für eine Mischung zweier Gase eine ähnliche Berechnung der mittlern Weglänge ausgeführt, wie für ein einzelnes Gas. Das von ihm erhaltene Resultat würde zu einem andern Werth von b führen, als ich oben erhielt.

zusammentreffender Theilchen vor dem Stoss durch die Anziehung nicht merklich vergrössert worden ist, und dass man also bei der Berechnung des repulsiven Virials annehmen darf, dass die Moleküle mit den nämlichen Geschwindigkeiten, welche sie in den freien Theilen ihrer Bahn besitzen, auch gegen einander stossen. Zweitens folgt aus der genannten Annahme, dass nur auf die Theilchen einer dünnen Grenzschicht eine nach innen gerichtete Attraction wirkt, und der hieraus entspringende Moleculardruck liefert das Glied a/v^2 in der Gleichung (1).

Es ist nun aber leicht einzusehen, dass die erwähnte Voraussetzung nicht immer erfüllt sein wird. Bei genügend weit getriebener Verdünnung wird einmal die Entfernung der Moleküle so gross werden, dass innerhalb der Wirkungssphäre eines Moleküls nur eine geringe Anzahl anderer Theilchen liegt, und in diesem Falle wird man nicht mehr ohne weiteres sagen können, dass auf ein Molekül im Innern der Gasmasse keine Kraft wirkt. Einerseits wird dann die Berechnung des Virials der anziehenden Kräfte viel schwieriger, andererseits wird man auch die Beschleunigung der Theilchen vor dem Stoss und die daraus hervorgehende Vergrösserung des repulsiven Virials berücksichtigen müssen. Ohne auf diesen, wie mir scheint, sehr schwierigen Punkt weiter einzugehen, bemerke ich noch, dass nach den von van der Waals abgeleiteten Zahlen der hervorgehobene Umstand schon bei ziemlich grossen Dichtigkeiten eintreten muss. Auf p. 101 der angeführten Schrift wird eine Grösse x_1 abgeleitet, die zwar kleiner als der Radius der Wirkungssphäre, aber wahrscheinlich doch nicht viele mal kleiner ist; für verschiedene Flüssigkeiten schwankt x_1 zwischen 0,000 0002 und 0,000 0005 mm. Auf p. 105 wird für die mittlere Entfernung der Moleküle eines Gases unter Atmosphärendruck und bei 0° 0,000 0025 mm gefunden. Diese Zahlen machen es wahrscheinlich, dass sogar unter den letztgenannten Umständen die um ein Molekül gelegte Wirkungssphäre nur wenige Theilchen enthält, und van der Waals folgert denn auch selbst (p. 101) aus den Werthen von x_1 , dass die Anziehung zweier Moleküle sich hauptsächlich im Momente der Berührung äussere.

Bei der Schwierigkeit des Gegenstandes konnte zunächst wohl kein anderer Weg eingeschlagen werden, als der von Hrn. van der Waals gewählte; immerhin bleibt, wie mir scheint, die Möglichkeit bestehen, dass die genaue Berücksichtigung aller Umstände, namentlich für sehr verdünnte Gase, zu einem von (1) abweichenden Resultate führen wird.

X. Ueber den Einfluss der räumlichen Ausdehnung der Moleküle auf den Druck eines Gases;
von D. J. Korteweg.

In einer neuerdings in diesen Annalen erschienenen Abhandlung¹⁾ bespricht Clausius einige von van der Waals und von mir ausgeführte Berechnungen über den Einfluss der Dimensionen der Moleküle im Sinne ihrer relativen Bewegung auf ihre mittlere Weglänge und macht dabei die Bemerkung, dass es keinen Nutzen habe, die Berechnung dieser Weglänge bis zu einem solchen Grade der Genauigkeit zu treiben, weil die gegenseitige Einwirkung der Moleküle wahrscheinlich von der zur Grundlage der Berechnung gewählten Hypothese der harten elastischen Kugeln sehr verschieden ist.

Diese Bemerkung würde ganz zutreffend sein, wenn es sich dabei wirklich um eine Verbesserung der früheren Angaben über diese Weglänge und nicht um eine indirekte Berechnung des Einflusses der räumlichen Ausdehnung der Moleküle auf den Gasdruck handelte.²⁾ Dass dieses aber der

1) Clausius, Wied. Ann. 10. p. 92. 1880.

2) Dass darin der eigentliche Zweck dieser Rechnungen besteht, ist in der bekannten van der Waals'schen Schrift (Over de continuiteit van den gas-en vloeistofoestand. Leiden. 1873. p. 48. §§31—35.) deutlich ausgesprochen, in den späteren über diesen Gegenstand handelnden Schriften, die sich dieser unmittelbar anschliessen, allerdings nicht mehr ausdrücklich wiederholt.

Fall ist, werde ich im Folgenden auseinander setzen, wobei sich dann von selbst zeigen wird, dass, wenn man einmal die annähernde Richtigkeit der van der Waals'schen Theorie¹⁾ anerkennt, die besprochenen Rechnungen keineswegs nutzlos sind, sondern zu einer Methode zur Bestimmung der Molecul-dimensionen führen.²⁾

Bekanntlich wird in dieser Theorie neben der Cohäsionskraft auch die räumliche Ausdehnung der Moleküle berücksichtigt und dadurch für die Beziehung zwischen Druck, Volumen und Temperatur die Relation:

$$\left(p + \frac{a}{v^2} \right) \left(v - b \right) = R (1 + \alpha t)$$

gewonnen, die von den Abweichungen vom Boyle'schen Gesetze, dem Auftreten einer kritischen Temperatur u. s. w. Rechenschaft gibt. Nach verschiedenen Methoden³⁾ kann man den numerischen Werth der Grössen a und b , wovon die eine a durch die Cohäsionskraft des Gases, die zweite b durch die Raumausdehnung der Moleküle bedingt wird, zu bestimmen versuchen. Darunter gibt es solche, wobei nur bei mässigen Verdichtungen erhaltene Zahlen benutzt werden. Ob also die Formel auch bei starken Verdichtungen noch numerisch richtige Resultate gibt, kann uns für den Augenblick gleichgültig sein. Immerhin bleibt eine numerische Bestimmung möglich, wobei vielleicht die aus der v. d. Waals'schen Formel folgende Unabhängigkeit des Spannungscoefficienten von der Temperatur ein Kriterium liefern kann, zwischen welchen Temperatur- und Druckgrenzen die Wahrnehmungen zu dieser Berechnung verwertet werden können. Damit ist dann aber auch die Möglichkeit geboten, aus den Abweichungen vom Boyle'schen Gesetze die räumliche Ausdehnung der Moleküle zu berechnen, wenn man nur noch weiss, wie b mit dem Gesamtvolumen b_1 der Moleküle zusammenhangt. Zur Feststellung dieser Beziehung,

1) Eine unter Mitwirkung ihres Verfassers verfertigte Uebersicht dieser Theorie findet man in den Beiblättern 1. p. 10. 1877.

2) Vergl. O. E. Meyer, Kinetische Theorie der Gase, Breslau, 1877. p. 228.

3) Van der Waals, a. a. O. p. 57—92.

wobei es gewiss erlaubt, und auch wohl nothwendig sein wird, die Molecüle in erster Annäherung als harte, elastische Kugeln aufzufassen, hat v. d. Waals den Weg eingeschlagen, dass er den ausgeübten Druck der Anzahl der Stösse, die ein Molecül in der Zeiteinheit erfährt, diese Anzahl aber der mittlern Weglänge umgekehrt proportional setzt. Er findet dann zwischen dem Werth l_1 der mittlern Weglänge, den man erhält, wenn man, wie gewöhnlich, die Dicke der Molecüle im Sinne der gegenseitigen relativen Bewegung vernäglässt, und zwischen dem Werth l_3 , den man bei Inbetrachtnahme dieser Dimensionen erhält, das Verhältniss¹⁾:

$$\frac{l_3}{l_1} = \frac{v - 4b_1}{v}$$

In demselben Verhältnisse muss also der Gasdruck:

$$p = \frac{R(1 + \alpha t)}{v}$$

erhöht werden. Für ein Gas ohne Cohäsion hätte man also:

$$p(v - 4b_1) = R(1 + \alpha t), \quad \text{sodass: } b = 4b_1.$$

Weil nun die Bestimmung des Verhältnisses l_3/l_1 , so wie sie in der ersten Schrift von van der Waals ausgeführt ist (p. 51) mich und auch den Verfasser nicht ganz befriedigte, hatte ich es versucht, in der von Clausius besprochenen Schrift²⁾

1) Deutlich ist es, dass dieses Verhältniss durch die von Clausius (Wied. Ann. 10. p. 102. 1880) nachgewiesene neue Fehlerursache in der Berechnung der mittlern Weglänge nicht beeinflusst wird, weil diese Ursache in erster Annäherung auf beiden Weglängen l_1 und l_3 in gleicher Weise wirkt.

2) Arch. Néerland. 12. p. 241. 1877. Wahr ist es, wie Clausius es a. a. O. p. 99 so klar nachweist, dass der von mir berechnete Mittelwerth der Weglängen ein anderer ist als der gewöhnlich gebräuchliche. Da ihm der eigentliche Zweck meiner Berechnung entgangen ist, ist es auch begreiflich, dass er deshalb die ganze Schrift als irrthümlich bezeichnet. Es ist aber nicht schwer, zu zeigen, dass das Resultat der Berechnung von der Art, wie der Mittelwerth der Weglängen genommen wird, ganz unabhängig ist. Es sei αdt die Wahrscheinlichkeit, dass ein die Geschwindigkeit c besitzendes Molecül in der kurzen Zeit dt einen Stoss erfährt, dann wird die mittlere Weglänge für alle diese Geschwindigkeit besitzenden Molecüle:

dieses Verhältniss strenger zu begründen. Später hat dann auch van der Waals diese Untersuchung nochmals

$$l_e = \frac{\text{Summe aller in der Zeiteinheit zurückgelegten Wege}}{\text{Anzahl der Stöße}} = \frac{c}{\alpha_e},$$

dagegen für die Gesamtheit der in einer Volumeneinheit befindlichen Moleküle:

$$l = \frac{\int_c^\infty c d U_e}{\int_0^\infty \alpha_e d U_e},$$

wenn wir mit $d U_e$ die Anzahl aller Moleküle bezeichnen, die eine zwischen e und $e + dc$ liegende Geschwindigkeit besitzen.

Der Mittelwerth der Wegstücke, die von einer sich mit gleicher Geschwindigkeit c bewegenden Molekülschar zurückgelegt werden, von einem gewissen, willkürlich gewählten Momente an bis zu ihren nächsten Zusammenstössen, ist weiter:

$$l'_e = \int_0^\infty \alpha_e \cdot e^{-\alpha_e t} \cdot c \cdot t \cdot dt, \text{ also wieder } = \frac{c}{\alpha_e}.$$

Für alle Moleküle, die sich in der Anzahl U in der Volumeneinheit befinden mögen, ist der Mittelwerth:

$$l' = \frac{\int_c^\infty \frac{c}{\alpha_e} \cdot d U_e}{U},$$

wovon endlich der von mir berechnete Mittelwerth der Weglängen das Doppelte ist.

Bezieht sich erstens α_e auf die Stosswahrscheinlichkeit mit Vernachlässigung der Dicke der Moleküle im Sinne der relativen Bewegung, und berücksichtigt man dann zweitens auch noch diese Dimension, so muss das doch immer darauf hinauskommen, dass die Stosswahrscheinlichkeit α_e einen andern, etwas grösseren Werth α'_e erhält. Aenderst sich nun dadurch, wie ich es in meiner Schrift mit aller Strenge bewiesen zu haben glaube, l'_e von c/α_e zu $c/\alpha'_e \cdot (v - 4b_1)/v$, so kann dass nur daher kommen, dass sich α'_e in $\alpha'_e = v/(v - 4b_1) \cdot \alpha_e$ geändert hat, dann ändern sich aber auch alle genannten Mittelwerthe im selben Verhältnisse.

Eine mehr directe Betrachtung der von mir befolgten Methode ergibt auch dasselbe Resultat. Nur hat man zu bedenken, dass, wenn man ein einziges Molekul verfolgt, für jeden Stoss nur einmal der dadurch ersparte Theil der Weglänge in Rechnung gebracht werden darf, weil die Stelle, wo die neue Weglänge ihren Anfang nimmt, auf ihre mittlere Länge keinen Einfluss haben kann. Für die Summe aller ersparten Wegtheile, für alle in der Zeit- und Raumeinheit stattfindenden Stösse, wobei ein sich mit einer Geschwindigkeit zwischen c und $c+dc$

aufgenommen¹⁾ und dadurch noch erweitert, dass er auch den Fall berücksichtigt, wo Mischungen von Gasmolekülen von verschiedenen Dimensionen vorliegen.

Neben dieser indirekten Bestimmung der Druckvermehrung habe ich zugleich noch eine directe in derselben Lieferung des Archives publicirte ausgeführt, die von Clausius nicht besprochen wird. Der Schluss nämlich, dass aus der Verringerung der mittlern Weglänge eine proportionale Vermehrung des Gasdruckes folge, schien mir, obwohl ich seine Richtigkeit, die durch das bei der directen Berechnung erhaltene Resultat bestätigt wird, nicht bestreiten will, nicht ganz ohne jedes Bedenken zu sein. Selbstverständlich ist bei gleichbleibender Geschwindigkeit die Anzahl der Stösse, die ein bestimmtes Molekül im Innern der Gasmasse erfährt, umgekehrt proportional mit der mittlern Weglänge. Der Gasdruck wird aber nicht durch diese Anzahl, sondern durch die der Wandstösse bestimmt, und dass beide Zahlen nicht nothwendig proportional mit einander sich ändern, zeigt sich unmittelbar, wenn man die Masse der Moleküle und ihre Geschwindigkeit unverändert lässt, ihre Raumausdehnung aber verkleinert, wodurch die erste Zahl bedeutend, die zweite und somit auch der Gasdruck nur unbedeutend herabgesetzt wird. Dagegen ändern sich bei Vermehrung der Molekulzahl beide Zahlen proportional. Um also auch dieser Möglichkeit eines Irrthums vorzubeugen, hatte ich eine directe Berechnung angestellt.

Dazu denke ich mir dann die Gasmasse zwischen zwei fortbewegendes Molekül gegen ein Molekül vom Systeme (ω , s , ψ) anstösst, findet man dann: (a. a. O. p. 248. [30]).

$$\frac{1}{2} \rho^3 c \cdot \sin s \cdot ds \cdot d\psi \cdot dU_c \cdot dU_\omega.$$

Wenn man integriert über alle Systeme, ergibt dies:

$$\frac{1}{2} \rho^3 \cdot \pi \cdot c \cdot U \cdot dU_c = \frac{4 b_1 c}{v} \cdot dU_c$$

im Mittel also, weil $\alpha_c dU_c$ Stöße in der Zeiteinheit vorkommen:

$$\frac{4 b_1 \cdot c}{v \alpha_1},$$

womit also die mittlere Weglänge $l_c = c/\alpha_1$ zu vermindern ist.

1) van der Waals, Arch. Néerl. 12. p. 201. 1877.

parallelen Wänden eingeschlossen. Bei jeder zwischen zwei Molekülen stattfindenden Begegnung bringe ich durch den Stosspunkt eine den Wänden parallele Ebene, die ich die Stossebene nenne. Müssten die Mittelpunkte beider Moleküle bis zu dieser Stossebene vordringen, so würde sich die Anzahl der Wandstösse, also auch der Druck, infolge der Stösse im Innern nicht ändern. Weil dem aber nicht so ist, wird bei jeder Begegnung bei beiden Molekülen ein Theil des Weges erspart. Für eine bestimmte Molekülschar mit willkürlich gewählter Geschwindigkeitsgrösse und Richtung berechne ich die Summe aller auf diese Weise ersparten Wegtheile, und weil diese Summe sich zu der Summe aller von dieser Molekülschar zurückgelegten Wege verhält wie $4b_1:v$, so schliesse ich daraus, dass die Häufigkeit der Wandstösse, und also auch der Druck im Verhältniss von $v - 4b_1:v$ sich vermehrt haben muss.

Endlich hat auch H. A. Lorentz, angeregt durch eine Bemerkung von Maxwell, eine Berechnung angestellt, worin er, wieder auf ganz anderem Wege, nämlich durch Berechnung des Virials, die Druckvermehrung bestimmt. Diese und alle bis hierher erwähnten Arbeiten führen zu demselben schon mitgetheilten Resultate und haben, ausgenommen die erste Bestimmung von van der Waals, das mit einander gemein, dass, nachdem einmal die Moleküle durch harte elastische Kugeln ersetzt sind, deren Gesamtvolumen b_1 klein ist im Vergleich mit dem ganzen vom Gase eingenommenen Raume v , weiter keine vereinfachende Voraussetzungen eingeführt werden. Nach Richtung und Grösse ihrer Geschwindigkeit werden die Moleküle in Systeme eingeteilt und der ganze Vorgang in's einzelne verfolgt.

Dahingegen ist von Clausius¹⁾ für die dem Gasvolumen beizubringende Correction $b = 8b_1$ von O. E. Meyer²⁾ $b = 4\sqrt{2} \cdot b_1$ gefunden. Von Clausius ist bei seiner Berechnung angenommen, die Moleküle seien, mit Ausnahme eines einzigen, stillstehende Kugeln, die das bewegende Mo-

1) Clausius, Pogg. Ann. Ergänzungsbd. 7. p. 249.

2) O. E. Meyer, a. a. O. p. 229 u. 297.

lectül so zurückwerfen, als wären sie durch äussere Kräfte unbeweglich auf der einmal eingenommenen Stelle fixirt. Auch O. E. Meyer hat eine vereinfachende Voraussetzung eingeführt, und wohl deswegen die gesuchte Correction zu gross gefunden, weil er ausser Acht liess, dass das gestossene Molecül im allgemeinen nicht in Ruhe ist, sondern in der Mehrzahl der Fälle dem stossenden entgegen kommt, weswegen zum Beispiel beim centralen Stoss nicht der ganze Halbmesser der Wirkungssphäre von der Weglänge abzuziehen ist.

Gegen die Voraussetzung von Clausius hat schon van der Waals seine Bedenken mitgetheilt.¹⁾ Ganz im allgemeinen kann man sagen, dass, obwohl solche Voraussetzungen oft nützlich sein können, und ihnen häufig, besonders wenn sie von Seiten so scharfsinniger Forscher eingeführt werden, eine tiefere Einsicht in das Wesen der betreffenden Erscheinung zu Grunde liegt, sie doch genaueren, mehr ins einzelne gehenden Rechnungen weichen müssen.

Wenn ich also glaube, dass die Beziehung $b = 4b_1$ als bewiesen betrachtet werden, und also aus der Grösse b der van der Waals'schen Formel mit Sicherheit auf den Werth des Gesamtvolumens der Moleküle geschlossen werden kann, so bleibt nur noch die Frage zu erledigen, ob seine Formel überhaupt für mässige Gasdrucke als richtig zu betrachten ist, oder ob sie durch eine andere, z. B. die von Clausius²⁾ gegebene ersetzt werden muss.

Was erstens die von Clausius³⁾ angeführte Ursache betrifft, warum ein Gas, auch bei mässigen Verdichtungen, ein von der van der Waals'schen Theorie abweichendes Verhalten zeigen könnte, so ist diese auch von van der Waals selbst p. 60 seiner erstangeführten Schrift besprochen, und ihr mögliches Auftreten für schweflige Säure unter 98° angegeben worden. Die dort erwähnten, bekannten Regnault'schen

1) van der Waals, Archives Neerl. 12. p. 201. 1877.

2) Clausius, Wied. Ann. 9. p. 337. 1880.

3) Clausius, a. a. O. p. 346.

Versuche über die Unabhängigkeit des Spannungscoefficienten (Ausdehnungscoefficienten bei constantem Volumen) von der Temperatur, auch für Kohlensäure, scheinen aber ihr Auftreten bei mässigen Verdichtungen für dieses Gas und die anderen dort untersuchten mit Ausnahme der schwefligen Säure auszuschliessen, und dass selbst dieses letztere Gas bei Temperaturen über 98° sich wieder dem allgemeinen Verhalten anschliesst, ist von van der Waals a. a. O. nachgewiesen worden.

Scheinbar ist es übrigens nicht schwer, abgesehen von diesen theoretischen Betrachtungen, die Frage zu entscheiden, ob bei mässigen Verdichtungen das Verhalten der verschiedenen Gase, besonders der Kohlensäure, besser durch die Formel von van der Waals oder die von Clausius wiedergegeben wird, weil erstens in den Regnault'schen, zweitens in den bekannten Versuchen von Thomson und Joule¹⁾ über die bei der Ausdehnung stattfindenden Temperaturänderungen experimentelle Anhaltpunkte vorliegen.

Leider sind nun aber beide Resultate, wenigstens das von Thomson und Joule aufgestellte Gesetz und die von Regnault beobachtete Unabhängigkeit des Spannungscoefficienten von der Temperatur miteinander in einem Widerspruch, der wohl nur auf experimentellem Wege vollständig aufgeklärt werden kann.

Setzen wir ganz allgemein:

$$(1) \quad p = \frac{RT}{v} - \varphi,$$

wo φ eine willkürliche Function von v und T bezeichnet, die aber für mässige Drucke nur kleine Werthe erhält, dann erheischen die Regnault'schen Beobachtungen, dass $(dp/dT)_v$, also auch $(d\varphi/dT)_v$, von der Temperatur unabhängig sein soll. Deshalb wäre dann:

$$(2) \quad \varphi = \beta T + \gamma,$$

wo mit β und γ Functionen von v allein bezeichnet werden.

1) Thomson und Joule, Phil. Trans. 1854. p. 321. u. 1862. p. 579.

Nun erheischt aber das von Joule und Thomson aufgestellte Gesetz¹⁾, dass für jede Temperatur T :

$$(3) \quad T^2 \left(T \left(\frac{dv}{dT} \right)_p - v \right) = A C_p T_0^2,$$

also: $-T^2 \frac{T \frac{dp}{dT} + v \frac{dp}{dv}}{\frac{RT}{v^2} + \frac{dp}{dv}} = A C_p T_0^2,$

oder, weil dp/dv im Nenner für den betrachteten Fall gegen RT/v^2 vernachlässigt werden kann:

$$-\frac{T v^2}{R} \left(T \frac{dp}{dT} + v \frac{dp}{dv} \right) = A C_p T_0^2.$$

Es müsste also:

$$T \left(T \frac{dp}{dT} + v \frac{dp}{dv} \right) = T^2 \left(\beta + v \frac{d\beta}{dv} \right) + T v \frac{d\gamma}{dv},$$

wenigstens in erster Annäherung von T unabhängig sein, was offenbar unzulässig ist.

Nun ist zwar die von Clausius für Kohlensäure aufgestellte Formel mit der Thomson'schen und Joule'schen in ziemlich guter Uebereinstimmung, denn schreibt man sie, wie es hier erlaubt ist:

$$p = \frac{RT}{v} - \frac{\frac{c}{T} - RT\alpha}{v^2},$$

dann findet man leicht:

$$\frac{\Delta T}{\Delta p} = \frac{1}{C_p} \left(T \left(\frac{dv}{dT} \right)_p - v \right) = \frac{3c}{C_p T_0^2 R} \left(\frac{T_0}{T} \right)^2 - \frac{\alpha}{C_p},$$

wenn ΔT und Δp Temperatur- und Druckdifferenz (in Atmosphären) vor und hinter dem Ppropfen angeben. Für 1 kg Kohlensäure ist nun $C_p = 91,9$ kgm, während bei den von Clausius gewählten Einheiten die Arbeitseinheit 5256 kgm beträgt. Man hat also zu setzen:

$$C_p = \frac{91,9}{5256}$$

und findet: $\frac{\Delta T}{\Delta p} = 1,315 \left(\frac{T_0}{T} \right)^2 - 0,048,$

indem nach Thomson und Joule:

1) Vergl. Clausius, Abh. 1. p. 235. Braunschweig 1876.

$$\frac{\Delta T}{\Delta p} = 1,39 \left(\frac{T_0}{T} \right)^2$$

Dahingegen ist sie meines Erachtens mit den Regnault'schen Beobachtungen in bestimmtem Widerspruch. Für $\nu=1$ liefert sie nämlich für den mittlern Spannungskoeffizienten zwischen 0° und 100° :

$$\frac{p_{100} - p_0}{100 p_0} = 0,003712,$$

indem Regnault¹⁾ den Werth $0,003688\dots$ gefunden hat.

Weiter schliesst Regnault denn doch mit Recht aus dem Gleichlaufen seiner Gasthermometer, dass (bei den angewendeten mässigen Spannungen) der Spannungskoeffizient zwischen 0 und 300° auch für Kohlensäure von der Temperatur unabhängig ist. Nach Clausius' Formel hätte man dagegen:

$$\text{zwischen } 0 \text{ und } 100^\circ: 0,003712\dots$$

$$\text{, " } 100 \text{ " } 200^\circ: 0,003703\dots$$

$$\text{, " } 200 \text{ " } 300^\circ: 0,003699\dots$$

Bei den von Regnault²⁾ mitgetheilten Versuchsreihen würde dann auch nach der Formel von Clausius bei gleichem Gange der Luft- und Kohlensäurethermometer zwischen 0 und 100° das Kohlensäurethermometer bei 323° um $0,70^\circ$ zurückgeblieben sein müssen, was offenbar nicht der Fall war.

Dagegen ist die Formel von van der Waals mit Regnault's Versuchen in Uebereinstimmung und liefert z. B. einen von der Temperatur unabhängigen Spannungskoeffizienten. Für die von Joule und Thomson beobachtete Erscheinung führt sie zu dem Gesetze:

$$\frac{\Delta T}{\Delta p} = \frac{2a - bRT}{C_p \cdot RT}$$

Obwohl dieses der Gestalt nach sehr von dem von Joule und Thomson aufgestellten Gesetze abweicht, liefert es doch für Luft, zwischen den Temperaturgrenzen der Versuche Zahlen, die mit den erhaltenen auffallend gut übereinstimmen.³⁾ Für Kohlensäure besteht eine solche Ueber-einstimmung nicht.

1) Regnault, Mém. de l'instit. 21. p. 91. 1847.

2) Regnault, a. a. O. p. 187.

3) v. d. Waals, Over de continuïteit van den gas-en vloeistof-toestand, Leiden 1873. p. 111.

Endlich habe ich noch nach beiden Formeln die von Amagat¹⁾ gemessenen Ausdehnungscoefficienten der Kohlensäure bei atmosphärischem Drucke berechnet. Bei mässigen Spannungen ist nach der Formel von van der Waals:

$$p = \frac{RT}{v} - \frac{a - b RT}{v^2}, \text{ also } v = \frac{RT}{p} - \frac{a - b RT}{pv} = \frac{RT}{p} - \frac{a}{RT} + b.$$

$$\left(R = \frac{1,00646}{T_0}; \quad a = 0,00874; \quad b = 0,0023 \right).$$

Nach Clausius' Formel ist dagegen:

$$v = \frac{RT}{p} - \frac{c}{RT^2} + \alpha \left(R = \frac{1,00682}{T_0}, \quad c = 2,0935, \quad \alpha = 0,000843 \right).$$

Für den mittlern Ausdehnungscoefficienten zwischen 0° und t° findet man nun folgende Werthe, wobei nur noch zu bemerken ist, dass die von Amagat gegebenen Zahlen durch Vergleiche mit einem Luftthermometer gewonnen und also eigentlich einer kleinen Correction bedürftig sind, wodurch sie bei Temperaturen über 100° noch etwas kleinere Werthe bekommen würden.

Mittlere Ausdehnungscoefficienten bei constantem Drucke.

0 bis t°	Nach Clausius' Formel	Nach v.d. Waals' Formel	Beobach- tet von Amagat	Regnault
$t = 50$	0,008732	0,003714	0,003714	—
100	0,003724	0,003711	0,003711	0,003710
150	0,003718	0,003708	0,003708	—
200	0,003714	0,003705	0,003704	—
250	0,003710	0,003703	0,003703	—

Es zeigt sich also wieder, wie sehr viel besser auch hier die Formel von van der Waals von dem Verhalten der Kohlensäure bei Temperaturerhöhung Rechenschaft gibt, und es bleibt deshalb, meines Erachtens, seine einfache und rationelle Auffassung des Gaszustandes der Hauptsache nach auch dann noch bestehen, wenn bei sehr starken Verdichtungen keine vollkommene numerische Uebereinstimmung mehr bestehen möchte.

Breda, 17. Juli 1880.

1) Amagat, Ann. de chim. et de phys. (4) 29. p. 252. 1873.

XI. Ueber die Lichtgeschwindigkeit in verschiedenen Quarzflächen; von W. Hallock.

Bei der Bestimmung von Brechungsverhältnissen durch Totalreflexion im Schwefelkohlenstoff erhielt Kohlrausch¹⁾ an verschiedenen Stücken eines Körpers genügend übereinstimmende Werthe, während Quincke²⁾ später sehr grosse Abweichungen der Brechungsverhältnisse des Quarzes gefunden hat, je nach dem Alter der Fläche, auf welcher die Totalreflexion beobachtet wurde. Darauf hat Herr Prof. Kohlrausch mir vorgeschlagen, die Quarzplatten des hiesigen physikalischen Institutes zu untersuchen.

Die Bestimmungen wurden mit Hülfe des Totalreflectometers von Kohlrausch ausgeführt und gelten für Natriumlicht. Die Resultate sind in der Tabelle angegeben. Als Brechungsverhältniss des Schwefelkohlenstoffs wurde für die Temperatur t der mittlere Werth $1,6274 - 0,0008$ ($t = 20^\circ$) angenommen³⁾, welchen Werth auch eine Bestimmung mit einer Luftsicht im Totalreflectometer nahezu ergab.

Die Platten waren jedenfalls von sehr verschiedenem, theilweise beträchtlichem Alter. Eine wahrscheinlich Jahrzehnte alte Fläche (4b) habe ich nach ihrer ersten Bestimmung frisch geschliffen, mit Tripel polirt und wieder untersucht. Durch das Abschleifen hatte die 564 qmm grosse Fläche 48 mg verloren. Die Anordnung der Tabelle bedeutet die Zeitfolge der Bestimmungen. Die Fläche (1a) wurde wiederholt beobachtet, um eine Veränderlichkeit des Schwefelkohlenstoffs zu entdecken.

Herr Prof. Quincke fand das Brechungsverhältniss einzelner Quarzplatten um zwei Einheiten der zweiten Stelle kleiner als das gewöhnliche Brechungsverhältniss des Quarzes.

1) Kohlrausch, Wied. Ann. 4. p. 28. 1878.

2) Quincke, Festschrift der naturforschenden Gesellschaft zu Halle. 1879.

3) Kohlrausch, l. c. p. 12.

Bei den obigen 30 Flächen dagegen ist das grösste und kleinste Brechungsverhältniss:

ordentliches: 1,5434 und 1,5426
ausserordentliches: 1,5527 „ 1,5519.

Tabelle.

Die grössten Unterschiede erreichen also noch nicht eine Einheit der dritten Stelle, einschliesslich der Unsicherheit des Instrumentes, die bei einer einzelnen Bestimmung zwei bis drei Einheiten der vierten Stelle betragen kann.

Auch die obigen Bestimmungen an alten und neuen Kalkspathflächen ergeben fast genau dasselbe ausserordentliche Brechungsverhältniss. Der ordentliche Strahl des Kalkspates hat ein Brechungsverhältniss, welches sich im Schwefelkohlenstoff nicht bestimmen lässt.

Die grossen Abweichungen, welche das Verfahren von Quincke an verschiedenen Exemplaren desselben Körpers ergeben hat, haben sich demnach bei der Bestimmung im Schwefelkohlenstoff nicht bestätigt.

Würzburg, Phys. Labor., 26. Oct. 1880.

XII. Erwiderung auf die Bemerkungen des Hrn. Dorn gegen die Brauchbarkeit des Depolarisators bei electricischen Polarisationsbestimmungen; von E. Edlund.

Bei seiner Untersuchung über die beim Strömen der Flüssigkeiten durch Röhren entstehenden electricischen Ströme hat Herr Dorn¹⁾ gefunden, dass die electromotorische Kraft dieser Ströme dem Durchmesser der Röhre umgekehrt proportional ist, während nach meinen Versuchen dieselbe in umgekehrtem Verhältnisse zu dem Quadrat des Durchmessers stehen soll. Die Ursache dieser Verschiedenheit der beiden Resultate soll nach Herrn Dorn möglicherweise darin liegen, dass der von mir für Bestimmung der Polarisation benutzte Depolarisator zu drei verschiedenen Fehlern, die auf mein Versuchsergebniss eingewirkt haben, Veranlassung gegeben hat. Herr Dorn hat an einem nach meiner Beschreibung angefertigten Depolarisator gefunden, dass die zwischen die beiden Messingscheiben eingesetzte Buchsbaumscheibe nicht vollständig isolirte, weshalb er dieselbe durch eine Scheibe von Ebonit ersetzte, und er schloss daraus, dass der gleiche Fehler auch bei meinem Instrument möglicherweise vorhanden wäre. Zweitens bemerkt Herr Dorn, dass beim Oeffnen und Schliessen des polarisirenden Stromes durch den Depolarisator in den Galvanometerwindungen Extraströme entstehen, von welchen jedoch nur die Schliessungsströme zur Entwicklung kommen. Der Einfluss dieser Schliessungs-

1) Dorn, Wied. Ann. 9. p. 513. 1880; 10. p. 46. 1880.

ströme wird um so grösser sein, je grösser die Umdrehungsgeschwindigkeit der Depolarisatorscheibe, und je geringer der Widerstand der Leitungsbahn ist. Wenn man mit dem Depolarisator die Grösse der Polarisation in zwei Wasserrohren, die eine verschiedene Dicke haben aber übrigens vollkommen gleich sind, untersucht, so wird folglich der Einfluss des Schliessungsstromes grösser in der weiten Röhre, wodurch bei Bestimmung der Polarisation ein Fehler entsteht; und drittens sollen im Depolarisator Ladungsscheinungen vorkommen, wodurch die Stärke des Stromes vergrössert wird. Der Einfluss der Ladung wächst natürlich mit der Geschwindigkeit der Depolarisatorscheibe und mit der electromotorischen Kraft der benutzten Kette. Der hierdurch entstandene Fehler in der Messung der Polarisation wirkt in derselben Richtung, wie der durch den Schliessungsstrom verursachte und kann ebenfalls dazu beitragen, die Verschiedenheit der Versuchsresultate zu erklären.

Es ist aber die Frage, ob diese Fehlerquellen irgend einen Einfluss auf meine Versuche wirklich ausgeübt haben.

Vor der ersten Benutzung des Depolarisators versäumte ich nicht, dies zu prüfen, und ich fand dabei unter anderem, dass er gut isolirte. Dieselbe Eigenschaft hat er bis jetzt, lange Zeit nach seiner Anwendung, vollständig beibehalten. Hierin liegt also nicht die Ursache der Verschiedenheit zwischen Herrn Dorn's und meinen Versuchsresultaten.

Weil es sich nicht mit Bestimmtheit voraussehen liess, wie vielfach in der Secunde der Strom seine Richtung wechseln musste, damit die ganze Polarisation verschwände, wurde bei der Construction des Depolarisators die Kurbel nicht direct auf die Axe der Depolarisatorscheibe gesetzt, sondern die Umdrehung geschah mit Hülfe eines Zahnrades, auf dessen Axe die Kurbel befestigt war. Die Scheibe machte fünf Umdrehungen, während die Kurbel einmal herumgeführt wurde. Da es sich aber bald zeigte, dass eine grosse Geschwindigkeit der Scheibe ganz unnütz war und übrigens mehrere Uebelstände herbeiführte, wurde die Kurbel auf die Axe der Scheibe gesetzt und nur einmal in der Secunde mit der Hand herumgeführt. Bei allen meinen von Herrn

Dorn kritisirten Versuchen wechselte auf diese Weise der Strom nur 24 mal in der Secunde seine Richtung. Bei Bestimmung des Einflusses der Extraströme und der Ladung wandte Herr Dorn dagegen 120 bis 240 Stromwechsel in der Secunde an, und da der fragliche Einfluss mit der Anzahl der Stromwechsel sehr vergrössert wird, lässt es sich leicht nachweisen, dass derselbe bei meinen Versuchen ohne alle Bedeutung war, ungeachtet Herr Dorn denselben beobachten konnte.

Um zu zeigen, dass keine permanente Polarisation, das heisst eine solche, welche einen Strom von unveränderter Richtung verursacht, in einer Wasserröhre entstehe, worin der polarisirende Strom 24 mal in der Secunde seine Richtung wechselt, wurde folgende Versuchsreihe genau ausgeführt: Die beiden Leitungsdrähte eines Daniell'schen Elementes wurden mit den beiden Messingscheiben des Depolarisators verbunden und die beiden schleifenden Federn des letztern mit den Galvanometerleitung. Während die Depolarisator scheibe einmal in der Secunde herumgedreht wurde, wechselte also der Strom in den Galvanometerwindungen seine Richtung 24 mal in derselben Zeit. Obgleich der Strom so stark war, dass er einen Ausschlag von 400 Scalentheilen verursachte, verblieb doch die Magnetnadel vollkommen in Ruhe. Darnach wurde eine Wasserröhre mit Electroden von Gold (Drähte von 2 mm Durchmesser) in einen der Leitungsdrähte zwischen dem Galvanometer und dem Depolarisator eingeschaltet. In dieser Röhre wechselte also der Strom während der Umdrehung der Depolarisator scheibe 24 mal in der Secunde seine Richtung. Wenn nun die Electroden in der Wasserröhre eine permanente Polarisation erhalten hätten, so würde die Magnetnadel einen Ausschlag gezeigt haben, aber sie verblieb in derselben Lage, wie ohne Strom. Da man weniger als einen halben Scalenteil schätzen konnte, kann ich also behaupten, dass der Polarisationsstrom nicht $\frac{1}{8}$ Procent von dem polarisirenden Strom ausmachte. Wenn die Electroden einander so nahe gebracht waren, dass der Widerstand nicht mehr als 10000 Ohmads erreichte, schien die Magnetnadel sich ein wenig zu bewegen;

aber so kleine Widerstände kamen bei meiner Untersuchung nicht vor. Uebrigens muss man bedenken, dass, wenn auch eine permanente Polarisation entstanden wäre, dieses doch keinen Einfluss auf die Magnetnadel hätte ausüben können, weil der Polarisationsstrom durch den Depolarisator umgekehrt wurde.

Es könnte aber möglich sein, dass die Electroden wirklich polarisiert werden, dass aber diese Polarisation gleichzeitig mit dem polarisirenden Strom ihre Richtung verändert. Die Existenz einer solchen Polarisation wird durch den angeführten Versuch nicht widerlegt. Um zu beweisen, dass sowohl eine Polarisation dieser Art, wie auch die genannten Extraströme nicht den geringsten Einfluss auf meine Untersuchung hatten, wurde folgende Anordnung getroffen.

Der eine Pol eines Daniell'schen Elements wurde direct mit dem einen Leitungsdräht des Galvanometers, der andere Pol mit der einen und der andere Galvanometerdraht mit der andern Messingscheibe des Depolarisators verbunden. Zwischen den beiden schleifenden Federn des Depolarisators wurde eine Wasserröhre, die drei mit Goldelectroden versehene Seitenröhren hatte, eingeschaltet. Bei Umdrehung der Depolarisatorscheibe floss der Strom in den Galvanometerwindungen beständig in derselben Richtung, wogegen er in der Wasserröhre 24 mal in der Secunde seine Richtung wechselte. Der Widerstand des Wassers zwischen je zwei Electroden war so gross, dass, im Vergleich damit, der übrige Widerstand in der Leitung vernachlässigt werden konnte.

Nehmen wir an, dass der Einfluss der Extraströme und der Polarisation auf die Stromstärke gleich Null sei, so erhalten wir, wenn der Widerstand zwischen der ersten und zweiten und zwischen dieser und der dritten Electrode resp. mit m und m_1 und die electromotorische Kraft des Elements mit E bezeichnet werden, für die Stromstärken in den drei Fällen:

$$J = \frac{E}{m}; \quad J_1 = \frac{E}{m_1} \quad \text{und} \quad J_{11} = \frac{E}{m + m_1} = \frac{JJ_1}{J + J_1}.$$

Wenn die Einwirkung der Extraströme und der Polarisation unmerklich ist, wird also der mit Anwendung der zwei äussersten Electroden erhaltene Strom gleich dem Product der zwei anderen Ströme, dividirt durch ihre Summe.

Dieses Verhältniss findet aber nicht statt, wenn die Extraströme und die Polarisation eine merkliche Veränderung der Stromstärke verursachen. Wenn, wie eben erwähnt, die Ströme, die ohne Polarisation und Extraströme stattfänden, resp. mit J , J_1 und J_{11} bezeichnet werden, so kann man, wenn k_1 eine Constante bedeutet, die electromotorische Kraft der Induction in den drei Fällen durch $k_1 J$, $k_1 J_1$ und $k_1 J_{11}$ ausdrücken. Wie ich schon vorher bewiesen habe, ist für schwache Ströme von kurzer Dauer die electromotorische Kraft der Polarisation der polarisirenden Stromstärke proportional und kann deswegen, wenn k_{11} eine andere Constante ist, mit $k_{11} J$, $k_{11} J_1$ und $k_{11} J_{11}$ bezeichnet werden. Wenn i_1 und i_{11} die beobachteten Stromstärken bedeuten, und $k_1 + k_{11}$ gleich k gesetzt wird, erhält man also:

$$i = \frac{E - kJ}{m}; \quad i_1 = \frac{E - kJ_1}{m_1} \quad \text{und} \quad i_{11} = \frac{E - kJ_{11}}{m + m_1},$$

woraus: $i_{11} = \frac{(E - kJ_{11})i_1}{(E - kJ)i_1 + (E - kJ_1)i}$.

Wenn das rechte Glied der letzten Gleichung gleich $i_1/(i + i_1)$ sein soll, so muss entweder k gleich Null sein oder $J_{11}i + J_1i_1 = Ji_1 + J_1i$. Die letzte Annahme ist aber unmöglich, weil J_{11} immer kleiner als J oder J_1 ist. Wenn daher die Beobachtungen zeigen, dass der bei Anwendung der zwei äussersten Electroden erhaltene Strom gleich ist dem Product aus den zwei anderen Strömen, dividirt durch ihre Summe, so ist dies ein schlagender Beweis, dass k gleich Null gesetzt werden kann, d. h. dass die Einwirkung der Extraströme und der Polarisation ganz unmerklich ist.

Von den angestellten Versuchen mögen die folgenden angeführt werden:

Versuch 1. Die Weite der Glasmöhre war ungefähr 5 mm, der Abstand zwischen den äussersten Electroden 280 mm. Diese bestanden aus 2 mm dicken Golddrähten.

Destillirtes Wasser. Die Beobachtungen gaben im Mittel: $i = 126,7$; $i_1 = 69,4$ und $i_{11} = 44,75$. Es ist $ii_1/(i + i_1) = 44,84$.

Versuch 2. Dieselbe Röhre, aber neues Wasser. Man erhielt: $i = 144,7$; $i_1 = 79,15$ und $i_{11} = 52,1$. Die Berechnung gibt $ii_1/(i + i_1) = 51,2$.

Versuch 3. Der Unterschied der Abstände zwischen der ersten und der zweiten, und zwischen dieser und der dritten Electrode war geringer als im vorhergehenden Fall. Die Beobachtungen gaben: $i = 64,85$; $i_1 = 74,3$ und $i_{11} = 35,2$. Durch Berechnung erhält man $ii_1/(i + i_1) = 34,63$.

Der Unterschied zwischen den beobachteten und berechneten Zahlen liegt innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler.

Bei der Untersuchung über die Ladungserscheinungen benutzte Hr. Dorn zwei Daniell'sche Elemente mit ungetheiltem Strom, und die Anzahl der Stromwechsel betrug 120 bis 240 in der Secunde. Bei meinen Versuchen über den Einfluss der Weite der Röhre auf die electromotorische Kraft wurde dagegen nur ein Theil des Stromes von einem einzigen Daniell'schen Element angewandt, und die Anzahl der Stromwechsel war nicht mehr als 24. Weil die Ladung mit der electromotorischen Kraft und der Anzahl der Stromwechsel zunimmt, so muss dieselbe bei meinen Versuchen viel geringer als bei denen des Hrn. Dorn gewesen sein. Dass die Ladungserscheinungen bei meiner Untersuchung ganz unmerklich waren, geht aus den oben angeführten Versuchen unzweideutig hervor. Nach Hrn. Dorn wirkt die Ladung auf dieselbe Weise, wie die Extraströme bei der Stromschliessung, d. h. die Ausschläge werden für grössere Widerstände zu gross. Wenn also die Ladung merklich gewesen wäre, würde Berechnung und Beobachtung miteinander nicht in Uebereinstimmung sein.

Aus dem Angeführten folgt, dass keine der von Hrn. Dorn vermuteten Fehlerquellen auf meine Versuche irgend einen Einfluss ausgeübt hat, weshalb die von ihm gegebene Erklärung der von uns erhaltenen verschiedenen Resultate keineswegs die richtige sein kann.

Mittel:
44,84.
Man
hnung
ischen
nd der
n Fall.
= 35,2.
nd, be-
obach-
ungen
unge-
betrug
n über
orische
einem
Anzahl
Ladung
Strom-
versuchen
en sein
uchung
en Ver-
markt die
bei der
grössere
merklich
g mit-
on Hrn.
irgend
gegebene
resultate

Es frägt sich nun aber, wo die wahre Ursache dieser Verschiedenheit zu suchen sei. Ohne mir zuzutrauen, eine bestimmte Antwort darauf geben zu können, will ich doch die Aufmerksamkeit auf das folgende Verhältniss hinlenken.

Man ist allgemein darüber einig, dass für capillare Röhren die fragliche electromotorische Kraft vom Durchmesser unabhängig ist, dass aber für weitere Röhren die Grösse dieser Kraft cet. par. von der Weite der Röhre abhängt. Es gibt aber keine bestimmte Grenze zwischen capillaren und weiteren Röhren, und es ist deswegen unmöglich, im voraus zu sagen, bei welcher Weite diese Abhängigkeit erst sich zu zeigen beginnt. Man muss annehmen, dass diese Abhängigkeit allmählich mit der Weite der Röhren zunimmt. Bei meinen Untersuchungen hatte keine der angewandten Röhren einen Durchmesser, der kleiner als 3,2 mm war, während unter den 14 von Hrn. Dorn für denselben Zweck benutzten Röhren sich nur 4 vorfanden, deren Durchmesser diese Grenze überstieg. Es scheint mir möglich, dass der Unterschied zwischen den von Hrn. Dorn und mir erhaltenen Versuchsresultaten auf diese einfache Weise erklärt werden könne. Hr. Dorn bemerkt auch selbst, dass sein Resultat nur die Bedeutung eines empirischen Gesetzes für die bei den Versuchen vorhandenen Röhrendimensionen hat, und dass in mehreren Fällen die Versuche mit den weiteren Röhren mit denen mit den engeren angestellten nicht gut übereinstimmten.

XIII. *Ueber Töne, welche durch intermittirende Bestrahlung eines Gases entstehen;* *von W. C. Röntgen.*

(Aus dem XX. Ber. der Oberh. Ges. für Natur- u. Heilkunde.)

Seit längerer Zeit bediene ich mich in meinen Vorlesungen über Experimentalphysik des folgenden Apparates, um die verschiedene Fähigkeit der Gase, Wärmestrahlen zu absorbiren, in einfacher Weise sichtbar zu machen.

Eine ungefähr 4 cm weite und 40 cm lange, horizontal aufgestellte Glasröhre ist auf beiden Seiten durch Steinsalzplatten geschlossen. In der Mitte zwischen den zwei Platten ist die Röhre an zwei diametral gelegenen Stellen durchbohrt; die obere Oeffnung communicirt mit einem durch einen Hahn verschliessbaren Glasrörchen, die untere mit einer etwas längern, vertical abwärts gehenden Glasröhre, welche während des Versuches in ein Gefäss mit gefärbter Flüssigkeit taucht. Die Flüssigkeit steht in der Röhre um einige Centimeter höher als in dem Gefäss.

Vor der einen Steinsalzplatte steht in der Richtung der Glasröhre eine Wärmequelle, etwa die Gasflamme eines Argand'schen Brenners; zwischen der Flamme und der Röhre ist ein ungefähr 4 cm weites Diaphragma und ein Doppelschirm von Metallblech angebracht; letzterer kann rasch entfernt und vorgeschoben werden.

Der Versuch wird nun in folgender Weise angestellt: nachdem man den Stand der Flüssigkeit im Manometer beobachtet hat, während der Schirm die Wärmestrahlen abhält, wird dieser Schirm rasch entfernt; durch die nun stattfindende Absorption von Strahlen seitens des in dem Apparat eingeschlossenen Gases wird dasselbe erwärmt, infolgedessen zeigt das Manometer eine ganz plötzliche Druckzunahme an, welche nach einiger Zeit ein Maximum erreicht.

Diese Druckzunahme, insbesondere die im ersten Augenblick stattfindende, ist nun sehr verschieden bei verschiedenen Gasen; bei Luft verhältnissmässig gering, dagegen bedeutend bei dem stark absorbirenden Leuchtgas und Ammoniak.

Schiebt man darauf den Schirm wieder zwischen die Flamme und die Glasröhre, so nimmt der Abkühlung des Gases entsprechend der Druck anfänglich rasch, dann langsam ab.

Die Erscheinung ist im Grunde ziemlich complicirter Natur, weil ausser der Absorptionsfähigkeit auch die spezifische Wärme, sowie die Fähigkeit des Gases vorhandene Temperaturdifferenzen mehr oder weniger rasch auszugleichen

eine Rolle spielen; dieselbe eignet sich jedoch sehr wohl zu einem Demonstrationsversuch.

Nachdem ich durch den Aufsatz des Hrn. Breguet¹⁾ von einigen Details der Versuche des Hrn. Graham Bell mit dem sogenannten Photophon Kenntniss erhalten hatte, entstand bei mir die Frage, ob das bei dem oben beschriebenen Versuch in der Glaskugel abgeschlossene Gas nicht durch intermittirende Bestrahlung zum Tönen gebracht werden könne. Das erwähnte plötzliche Steigen und Sinken des Druckes im Augenblick, wo die Bestrahlung anfängt, resp. aufhört, liess eine günstige Beantwortung der Frage als möglich erscheinen; der Versuch hat auch in der That meine Vermuthung in sehr befriedigender Weise bestätigt.

Als Wärmequelle benutzte ich Drummond'sches Kalklicht; durch zwei Linsen wurden die Strahlen auf eine mit Ausschnitten versehene Scheibe von Pappe concentrirt, welche mittelst eines Schnurlaufes rasch um eine horizontale Axe gedreht werden konnte. Um das Geräusch, welches beim Drehen der Scheibe entsteht, möglichst abzuschwächen, rotirte dieselbe zwischen zwei grösseren, festen Scheiben, welche mit je einem den Oeffnungen in der Scheibe entsprechenden und durch eine dünne Glasplatte verschlossenen Ausschnitt versehen waren.

Hinter diesen Ausschnitten wurde der Absorptionsapparat entweder fest aufgestellt oder frei mit der Hand gehalten; derselbe hatte bei diesen Versuchen eine Länge von 12 cm; das Manometer war durch ein kurzes 1 cm weites Glasröhrchen ersetzt, über welches ein weiter Kautschuckschlauch geschoben war, der zum Ohr des Beobachters führte und möglichst tief in dasselbe hineingesetzt wurde.

Die Strahlen drangen jedesmal in den Absorptionsapparat hinein, wenn eine Oeffnung in der rotirenden Scheibe vor der Steinsalzplatte stand; die Unterbrechung derselben fand durch die nicht ausgeschnittenen Theile der Scheibe statt.

Anfänglich war der Apparat mit Luft gefüllt; beim

1) Breguet, Journ. de phys. Nov.-Heft 1880.

Drehen der Scheibe war es mir nicht möglich, einen Ton wahrzunehmen, vielleicht weil durch das Drehen u. s. w. noch immer zu viel fremde Geräusche vorhanden waren; ganz anders gestaltete sich dagegen die Sache, als die Luft durch Leuchtgas ersetzt war; der Ton war ausserordentlich deutlich vernehmbar und etwa mit dem Sausen eines nicht zu starken Windes zu vergleichen. Die Höhe wechselte mit der Geschwindigkeit der Rotation, und erst bei sehr rascher Rotation verschwand der Ton. Die Stärke des Tones änderte sich nicht merklich mit der Zeit, während welcher die Röhre exponirt war; das Tönen hörte aber sofort auf, wenn die Strahlen durch einen vor die Scheibe gehaltenen, un-durchlässigen Körper, wie die Hand, ein Holzbrettchen oder eine Hartgummischeibe, aufgefangen wurden.

Mit Ammoniakgas erhielt ich ebenfalls deutliche Töne, dagegen verhielten sich trockener Wasserstoff und Sauerstoff wie atmosphärische Luft.

Die Erklärung dieser Versuche liegt auf der Hand und ist oben schon angedeutet worden; wir haben es mit keiner neuen Eigenschaft der Strahlen zu thun; die durch Absorption erzeugte Erwärmung und Ausdehnung und die darauf folgende Abkühlung und Contraction des absorbirenden Körpers sind die Ursachen jener Erscheinungen. Dass das Gas wirklich die Hauptrolle bei meinen Versuchen spielte und nicht etwa die von den Strahlen ebenfalls getroffene Glaswand, geht schon daraus hervor, dass nur die stark absorbirenden Gase deutlich hörbare Töne liefern; den directen Beweis dafür fand ich, indem bei einigen Versuchen mittelst einer dritten Linse und eines Diaphragmas die Strahlen so gerichtet wurden, dass dieselben blos durch das Steinsalz und das Gas gingen, ohne irgend die Glaswand zu berühren; der Effect war im wesentlichen derselbe wie bei einfacher Bestrahlung.

Eine in den Weg der Strahlen gestellte Alaunlösung bewirkte ein sofortiges Verschwinden des Tones, dagegen war kaum eine Schwächung zu beobachten, wenn die Strahlen durch eine ungefähr 10 cm dicke Schicht von Jodlösung (in Schwefelkohlenstoff) hindurchgegangen waren. Es sind

somit, wenigstens bei Leuchtgas und Ammoniak, die weniger brechbaren Strahlen, welche am wirksamsten sind.

Ich beabsichtige das Verhalten des Wasserdampfes zu untersuchen, in der Hoffnung, auf diesem Wege einen Beitrag zu der Entscheidung der Frage zu liefern, ob derselbe in beträchtlicher Weise Wärmestrahlen absorbirt oder nicht.

Giessen, 8. December 1880.

XIV. Ueber die Beugungerscheinungen vor dem Rande eines Schirmes; von Dr. O. Tumlirz in Prag.

Wenn Q eine kleine Lichtquelle, R den Rand eines beugenden Schirmes und L eine Lupe bedeutet, so beobachtet man bekanntlich die Beugungerscheinung gewöhnlich in der Weise, dass Q , R , L die Ordnung der Apparateile vorstellt, und die Objectebene E , welche der Bildebene E' (auf der Netzhaut) entspricht, zwischen R und L fällt.

Rückt man nun die dioptrische Combination: Lupe — Auge, allmählich näher an R heran, so verschwindet, sobald R in E zu liegen kommt, die Beugungerscheinung, indem an deren Stelle ein scharfes Bild des Randes tritt, und kommt wieder zum Vorschein, wenn E sich über R hinweg in den Raum zwischen R und Q bewegt.

Für letztern Fall meinten nun manche Physiker¹⁾ eine besondere Theorie aufstellen zu müssen, nach welcher die Beugungerscheinung von einer Rückwärtsbewegung der von dem unbehinderten Wellentheile ausgehenden Huygens'schen Elementarstrahlen herrühren würde. Da nun aber nach dieser Hypothese, abgesehen von ihrer innern Unwahrscheinlichkeit, einerseits die Elementarstrahlen bei der obigen Aufstellung gar nicht in's Auge gelangen könnten, andererseits

1) Vgl. u. a. Verdet, *Leçons d'optique physique* I. p. 400.

aber mit Hülfe eines zwischen *Q* und *R* gesetzten gegen die Verbindungslien *QR* um 45° geneigten unbelegten Plan-glasses keine Beugungerscheinung beobachtet werden kann, so fällt diese Hypothese als gänzlich unbrauchbar weg.

Es ist vielmehr klar, dass, ob *E* zwischen *Q* und *R* oder zwischen *R* und *L* liegt, die Erscheinung in derselben Weise zu betrachten ist. Jeder Punkt *P* von *E* bildet sich in einem Punkte *P'* von *E'* ab. Alle den unbehinderten Theil der Welle verlassenden und den Punkt *P* wirklich oder in der Rückverlängerung durchsetzenden Elementarstrahlen treffen, in *P'* sich sammelnd, nach dem bekannten Principe mit denselben Phasendifferenzen ein, welche sie in *P* haben oder haben würden. Bei der Stellung *QERLE'* bildet sich in *E* eine imaginäre Interferenzerscheinung von *E* ab.